TENSION

und

Molekulardispersion

organischer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Kurt Arndt
aus Frankfurt an der Oder.

Zell im Wiesenthal.
Buchdruckerei und Verlagsanstalt von Fr. Bauer.
1897.

TENSION

und

Molekulardispersion

organischer Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Kurt Arndt
aus Frankfurt an der Oder.

ACAD
LUGD. BAT.
BIBL.

Zell im Wiesenthal.
Buchdruckerei und Verlagsanstalt von Fr. Bauer.
1897.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Georg W. A. Kahlbaum in dem physikalisch-chemischen Institute der Universität Basel in der Zeit vom Mai 1896 bis Mai 1897 ausgeführt. Für die optischen Untersuchungen standen mir die vorzüglichen Instrumente des physikalischen Instituts im Bernoullianum zu Gebote.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Kahlbaum und Herrn Professor Hagenbach, für die freundliche Unterstützung und den bewährten Rat, den sie mir bei Ausführung dieser Arbeit stetsfort zu teil werden liessen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0113

Einleitung.

Die langjährigen Arbeiten von Kahlbaum und seinen Schülern[1]) haben neben dem allgemeinen Zwecke, die Siedekurven der verschiedenen untersuchten Stoffe festzulegen, stets auch noch die Aufgabe gehabt, Beziehungen dieser Kurven zu einander aufzusuchen. In der vorliegenden Arbeit, die sich den früheren Arbeiten eng anschliesst, soll nun zum ersten Male versucht werden, die bestimmten Grössen, d. h. die Siedekurven, mit einer andern physikalischen Konstante in Beziehung zu setzen.

---

[1]) »Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck I«, deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 16, 1883, pag. 2476; — II, ebenda, Bd. 17, 1884, pag. 1245; »Siedepunkt und Kochpunkt«, ebenda, Bd. 17, 1884, pag. 1263; »Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen«, Leipzig, Barth, 1885. »Aus der Beziehung der Siedetemperatur zum Luftdruck abzuleitende Grössen«, deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 18, 1885, pag. 2100; »Ergiebt die statische und dynamische der Dampfspannkraftsmessung verschiedene Resultate?«, ebenda pag. 3146; — »Weitere Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt«, ebenda, Bd. 19, 1886, pag. 943; »Die Kochpunkte der fetten Säuren C_2 H_4 O_2 bis C_5 H_{10} O_2«, ebenda, Bd. 19, 1886, pag. 2863; »Ueber Dampftemperaturen bei vermindertem Druck«, Basel, Verhandlungen, Bd. 8, 1890, pag. 363.

»Studien über Dampfspannkraftsmessungen«. In Gemeinschaft mit Paul Schröter und anderen Mitarbeitern von Georg W. A. Kahlbaum, Basel Schwabe, 1893.

»Studien über Dampfspannkraftmessungen«. In Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner und anderen Mitarbeitern von Georg W. A. Kahlbaum. II. Abteilung. I. Hälfte. Basel, Schwabe, 1897.

Ganz allgemein konnte aus den ersten Arbeiten von Kahlbaum allein und in Gemeinschaft mit Schmidt und Schröter ungefähr der Satz abgeleitet werden, dass, je höher der Siedepunkt einer Verbindung bei Atmosphärendruck liegt, um so beträchtlicher die Siedetemperaturabnahme bei gleicher Druckabnahme ist.

Diese Regel hat zwar, wie gesagt, keine exakte Giltigkeit[2]), immerhin gilt dieser Satz in sehr vielen Fällen, wenn es sich um die Vergleichung ähnlich konstituierter Stoffe handelt; vollkommen umgeworfen wird dagegen dieses Gesetz, wenn man Stoffe, die den beiden grossen Gruppen, in welche die organische Chemie ihre Verbindungen einteilt, der aliphatischen und aromatischen, angehören, mit einander vergleicht.

Bei der Zusammenstellung ihrer Resultate fanden Kahlbaum und Tesse[3]), dass, wenn man für jeden Stoff die Drucke in mm Quecksilber als Abscissen, die zugehörigen Siedetemperaturen als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufträgt und die erhaltenen Punkte durch eine Kurve verbindet, diese Kurve, die

---

G. C. Schmidt: »Ueber die statische und dynamische Methode der Dampfspannkraftsmessungen organischer und anorganischer Stoffe.« Dissertation, Basel, 1892.

C. G. von Wirkner: »Studien über Dampfspannkraftsmessungen am Benzol, an Derivaten des Benzols und am Aethylalkohol.« Dissertation, Basel, 1894.

Tesse: »Dampfspannkraftsmessungen an Abkömmlingen des Benzols und über die Bedeutung solcher Messungen für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten«. Dissertation, Basel, 1896.

Tönnies: »Studien über Dampfspannkraftsmessungen am Toluol und an Derivaten des Toluols mit besonderer Berücksichtigung stellungsisomerer Verbindungen«. Dissertation, Düsseldorf, 1896.

[2]) Vergleiche: v. Wirkner, Dissertation, pag. 123, Kahlbaum, Dampfspannkraftsmessungen II. 1., pag. 191.

[3]) Tesse, Dissertation, pag. 89.

»Siedekurve« für die Fettkörper bedeutend weniger gekrümmt erscheint als für die Benzolderivate, so dass z. B. die Kapronsäure, welche 95° höher siedet als das Toluol, bei gleicher Druckabnahme gleiche Siedetemperaturabnahme wie dieses zeigt, trotzdem noch das Toluol von allen untersuchten aromatischen Verbindungen mit einziger Ausnahme des Benzols die flachste Siedekurve besitzt.

Wenn wir nun Umschau halten, welche anderen physikalischen Eigenschaften einen gleichen Unterschied zwischen beiden grossen Klassen organischer Verbindungen erkennen lassen, so finden wir einen solchen bei der Lichtbrechung und besonders bei der Lichtzerstreuung. So zerstreut Benzol fast dreimal so stark das Licht als der Aethylalkohol, während, trotz des nur um 2° verschiedenen Siedepunktes, die Siedetemperaturabnahme von 760 bis 10 mm für das Benzol 18° mehr beträgt als für den Aethylalkohol. Es schien also, als wenn Stoffen mit stark abfallender Siedekurve auch ein starkes Lichtzerstreuungsvermögen zukomme.

Ein bestimmter Fall veranlasste uns, dieser Frage näher zu treten. Kahlbaum hat in Gemeinschaft mit Tönnies im besonderen die Siedekurven stellungsisomerer Körper verglichen und ist dabei zu dem Ergebnis geführt worden, dass, wie er früher in Gemeinschaft mit Tesse[1]) für die normalen Fettsäuren und ihre Iso-Säuren nachgewiesen hatte, auch nur solche Stellungsisomeren, deren Siedepunkte nahe bei einander liegen, dem Volta-Dalton'schen Gesetze folgen, d. h. dass deren Siedekurven parallel laufen.

Unter diesen von Kahlbaum und Tönnies untersuchten Stoffen zeigten besonders Dimethyl -o- und

---

[1]) Tesse, Dissertation, pag. 87 ff.

Dimethyl -p- Toluidin, deren normale Siedepunkte um 25° von einander abweichen, deutlich die Verschiedenheit in der Krümmung der Kurve, indem die Siedekurve der o-Verbindung von 760 bis 5 mm um 130,7°, die der höher siedenden p-Verbindung um 135,2° abfällt. Wir haben hier also zwei Stellungsisomere, deren Siedekurven nicht parallel laufen, sondern wo der höher siedenden Verbindung die steiler abfallende Kurve zukommt. Diese beiden wurden zunächst optisch untersucht und, entgegen der von Brühl zuletzt ausgesprochenen Ansicht[1]), fand sich die Dispersion nicht gleich, vielmehr, entsprechend der oben erwähnten allgemeinen Beobachtung, zeigte die o-Verbindung eine geringere, die p-Verbindung mit der steileren Siedekurve eine bedeutend stärkere Dispersion.

Nun gingen wir daran, das vorhandene Material zu prüfen und fanden bei den 80 Stoffen, die wir ausfindig machen konnten, diese Thatsache zwar nicht absolut, aber doch in sehr vielen Fällen bestätigt.

Diese Beziehung zwischen der Siedekonstante — darunter verstehen wir die einer bestimmten Druckabnahme entsprechende Siedetemperaturabnahme — und der optischen Konstanten, d. h. der Molekulardispersion, wie sie Brühl genannt hat, aufzusuchen, ist der Zweck dieser Arbeit. Dabei sollen in dem experimentellen Teile besonders Stellungsisomere, aber auch Stoffe mit 2 Benzolkernen untersucht und weiter Lücken, die sich im vorhandenen Material fanden, sowohl in Bezug auf die Siedekonstante als die optische Konstante ausgefüllt werden.

Mit Rücksicht auf dieses Ziel wurden die folgenden experimentellen Untersuchungen vorgenommen.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 2391.

Es wurden bestimmt:

A. Siedekurven für:

1) Normal-Butylalkohol C_4H_9-OH,
2) Trimethylenbromid CH_2Br-CH_2-CH_2Br } $C_3H_6Br_2$,
3) Propylenbromid CH_3-$CHBr$-CH_2Br }
4) m-Toluidin C_6H_4 (CH_3) (NH_2),
5) p-Nitrotoluol C_6H_4 (CH_3) (NO_2),
6) o-Chloranilin } C_6H_4 (NH_2) Cl,
7) m-Chloranilin }
8) a-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$,
9) a-Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$;

B. Brechungsindices und spezifische Gewichte für:

1) Normal-Butylalkohol C_4H_9-OH,
2) Trimethylenbromid CH_2Br-CH_2-CH_2Br, } $C_3H_6Br_2$
3) Gewöhnl. Dibrompropan CH_3-$CHBr$-CH_2Br }
4) Nitrobenzol C_6H_5. NO_2
5) Methylanilin C_6H_5. $(NH.CH_3)$,
6) Aethylanilin C_6H_5 $(NH.C_2H_5)$,
7) Diäthylanilin $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$,
8) m-Toluidin C_3H_5. (CH_3) (NH_2),
9) Dimethyl-o-Toluidin } C_6H_4 (CH_3). N $(CH_3)_2$,
10) Dimethyl-p-Toluidin }
11) o-Chloranilin } $C_6.H_4$ (NH_2) Cl,
12) m-Chloranilin }
13) a-Chlornaphtalin $C_{10}H_7$. Cl.

Experimenteller Teil.

Die sämtlichen untersuchten Stoffe wurden von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und vor dem Gebrauche durch fraktionierte Destillation im Vakuum in dem von Kahlbaum[1]) konstruierten Apparate gereinigt; der Erfolg dieser Reinigung wird bei jedem Stoffe besonders angegeben werden.

Alle angewandten Thermometer waren von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft oder mit geprüften Thermometern verglichen und wurden vor und nach jeder Bestimmungsreihe auf Konstanz der Fixpunkte, in besonderen Fällen auch auf Genauigkeit der Skala kontrolliert.

Da wir dreierlei physikalische Konstanten zu bestimmen hatten, so teilen wir den experimentellen Teil unserer Arbeit in 3 Abschnitte:

I. Bestimmung der Siedekurven,

II. Optische Bestimmungen,

III. Bestimmung der spezifischen Gewichte.

---

[1]) »Apparat zur fraktionierten Destillation bei sehr niederen Drucken«. Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 293.

Studien über Dampfspannkraftsmessungen II, pag. 122 ff. und Tafel 1.

I.

Bestimmung der Siedekurven.

Die Apparate, in denen die Tensionsbestimmungen vorgenommen wurden, sind die von Kahlbaum[1]) angegebenen. Das Verfahren blieb ganz das gleiche, wie es bei früheren gleichartigen Arbeiten beobachtet wurde, so dass wir auf eine Wiederholung der Beschreibung verzichten können.

Nur eines wollen wir besonders anführen: Es wurde von Herrn Prof. Kahlbaum noch mehr Sorgfalt bei der Konstruktion der Kurven auf die graphische Interpolation verwendet als in den früheren Arbeiten, indem der grössere Massstab, der früher nur auf das Kurvenstück von 1 bis 50 oder 60 mm angewandt wurde und in welchem 1 cm der Zeichnung 1° C. und 1 mm Druck entsprach, noch auf höhere Drucke bis zu etwa 150 mm ausgedehnt wurde, so dass besonders das Kurvenstück von 50 bis 100 mm Druck mit grösserer Sicherheit als bisher festgelegt werden konnte.

Gehen wir nun zur Besprechung der einzelnen Stoffe über!

---

[1]) Studien über Dampfspannkraftsmessungen I. pag. 158, und 173, Tafel 7 und 9.

Normal-Butylalkohol.

Das von C. A. F. Kahlbaum bezogene Produkt ergab nach der Fraktionierung im Vakuum folgenden Siedepunkt.

Von 70 ccm gingen über bei 735,7 mm red. Druck:

10 ccm bei 116,2° C.
20 „ „ 116,3° „
30 „ „ 116,4° „
40 „ „ 116,5° „
50 „ „ 116,6° „

Der Quecksilberfaden des Thermometers war ganz im Dampf.

Nach den von Kahlbaum[1]) angegebenen Korrektionen ergiebt sich daraus ein mittlerer Siedepunkt bei 760 mm red. von 117,3° C. Aus der Kurve wurde abgelesen 117,6° C.

Es wurde demnach ein Normal-Butylalkohol vom

$$\text{Sdp.}\ {}^{0^\circ}_{760\,\text{mm}} = 117{,}6^\circ\ \text{C.}$$

verwendet.

Unter älteren Angaben verdienen besondere Beachtung: Linnemann[2]) 116,96° C korr.
Lieben und Rossi[3]) 116,7° korr.
Saytzeff[4]) 115—116° (758 mm)

Die nachfolgende Tabelle 1 bringt die Beobachtungen in der Reihenfolge, wie sie angestellt wurden, und zwar in dem Apparate, in welchem die Siedepunkte bei niederen Drucken mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 19, 1886, pag. 3090.
[2]) Liebig Annal., Bd. 161, 1872, pag. 190.
[3]) Liebig Annal., Bd. 158, 1871, pag. 137.
[4]) Zeitschrift für Chemie, Bd. 13, 1870, pag. 108.

durch direkte Destillation bestimmt wurden. Die Bedeutung der Reihenüberschriften ist folgende:

T	=	Lufttemperatur.
B. o.	=	Stand der oberen Quecksilberkuppe im Barometerrohr[1]).
B. u.	=	Teilstrich, bis zu dem das Barometerrohr in das Gefäss eintaucht[1]).
Temp.	=	beobachteter Siedepunkt korr.
B. K.	=	äusserer Luftdruck, mit dem Barometer von Kramer gemessen.
T. K.	=	Temperatur des Barometers von Kramer.
B. K. red	=	auf 0^0 reduzierter äusserer Luftdruck.
B. red.	=	auf 0^0 reduzierte Höhe der den Druck im Apparate messenden Quecksilbersäule.
Druck	=	im Apparate herrschender Druck.

[1]) Vergl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen I, pag. 173 und Tafel 9.

Tabelle I.

Normal-Butylalkohol.

Quecksilberluftpumpe.

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
20	742,0	9,2	21,5	737,5	17	735,5	730,3	5,2
20	741,8	9,2	22,9	738,0	18	735,9	730,1	5,8
21	741,6	9,2	24,4	738,0	18	735,9	729,8	6,1
22	740,7	9,2	25,7	737,9	18	735,8	728,7	7,1
21	740,1	9,2	26,6	737,9	18	735,7	728,2	7,5
21	738,2	9,2	29,7	738,1	18	735,9	726,3	9,6
21	732,8	9,2	36,9	738,0	18	735,8	720,9	14,9
21	732,1	9,3	37,2	737,9	18	735,7	720,1	15,6
16	745,0	9,0	15,7	738,8	14	737,1	733,9	3,2
16	743,1	9,0	21,2	738,8	14	737,1	732,0	5,1
17	742,7	9,0	23,2	738,8	14	737,1	731,5	5,6
17	742,0	9,0	24,5	738,8	14	737,1	730,8	6,3
17	741,2	9,0	26,0	738,9	15	737,1	730,0	7,1
18	740,8	9,0	27,3	738,9	15	737,1	729,5	7,6
18	736,2	9,0	33,5	738,9	15	737,1	724,9	12,2
18	736,1	9,0	33,9	739,0	15	737,2	724,8	12,4
19	736,0	9,1	34,3	739,0	15	737,2	724,5	12,7
19	735,0	9,1	35,3	739,0	15	737,2	723,5	13,7
19	734,2	9,1	36,2	739,1	15	737,3	722,7	14,6
19	733,6	9,1	37,0	739,1	15	737,3	722,1	15,2
19	732,8	9,1	37,9	739,2	16	737,3	721,3	16,0
19	732,0	9,1	38,9	739,3	16	737,4	720,5	16,9
20	731,8	9,1	39,0	739,3	16	737,4	720,2	17,2
20	730,9	9,1	39,8	739,2	16	737,3	719,3	18,0
20	730,7	9,1	39,9	739,2	16	737,3	719,1	18,2
20	729,1	9,1	41,1	739,2	16	737,3	717,5	19,8
20	728,9	9,1	41,4	739,1	17	737,1	717,3	19,8
21	727,6	9,1	42,3	739,0	17	737,0	715,9	21,1
21	727,3	9,1	42,5	739,0	17	737,0	715,6	21,4
18	727,2	9,1	41,4	738,0	16	736,1	715,9	20,2
18	725,8	9,1	42,6	738,0	16	736,1	714,5	21,6
19	724,8	9,1	43,4	737,9	16	736,0	713,3	22,7

Tabelle I (Schluss.)

T.	B. o.	B. u.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
19	723,5	9,2	44,2	737,9	16	736,0	712,0	24,0
19	722,1	9,2	45,1	737,9	16	736,0	710,6	25,4
19	721,0	9,2	45,7	737,9	16	736,0	709,5	26,5
19	720,0	9,2	46,5	737,9	16	736,0	708,5	27,5
20	718,8	9,2	47,3	738,0	17	736,0	707,1	28,9
20	717,9	9,2	47,9	738,1	17	736,1	706,2	29,9
20	716,3	9,2	48,6	738,1	17	736,1	704,6	31,5
20	715,0	9,2	49,3	738,2	18	736,1	703,3	32,8
16	748,2	9,0	14,1	741,7	15	739,9	737,1	2,8
16	748,0	9,0	15,5	741,8	15	740,0	736,9	3,1
17	747,7	9,0	16,7	741,8	15	740,0	736,5	3,5
17	747,2	9,0	17,9	741,8	15	740,0	736,0	4,0
17	747,0	9,0	19,3	741,8	15	740,0	735,8	4,2
18	746,8	9,0	19,8	741,8	15	740,0	735,5	4,5
18	746,4	9,0	20,3	741,8	16	739,9	735,1	4,8
18	746,0	9,0	22,1	741,8	16	739,9	734,7	5,2
19	745,9	9,1	22,6	741,8	16	739,9	734,5	5,4
19	745,7	9,1	23,6	741,8	16	739,9	734,2	5,7
19	744,9	9,1	25,3	741,8	16	739,9	733,4	6,5
18	742,8	9,1	27,3	740,9	16	739,0	731,4	7,6
18	742,0	9,1	28,5	740,8	16	738,9	730,6	8,3
19	741,2	9,1	29,6	740,8	16	738,9	729,8	9,1
19	741,2	9,1	29,7	740,8	16	738,9	729,8	9,1
19	740,7	9,1	30,6	740,8	17	738,8	729,3	9,5
19	740,0	9,1	31,7	740,8	17	738,8	728,6	10,2
19	739,3	9,1	32,5	740,8	17	738,8	727,9	10,9
19	738,3	9,1	33,7	740,8	17	738,8	726,9	11,9
19	737,5	9,1	34,7	740,8	17	738,8	726,1	12,7
19	737,6	9,1	34,8	740,9	17	738,9	726,2	12,7
19	737,1	9,1	35,3	740,9	17	738,9	725,7	13,2
19	736,0	9,2	36,4	740,9	17	738,9	724,6	14,3
19	735,0	9,2	37,4	740,9	17	738,9	723,5	15,4
19	734,1	9,2	38,4	740,9	17	738,9	722,6	16,3
19	733,0	9,2	39,3	740,9	17	738,9	721,5	17,4
19	732,0	9,2	40,2	740,9	17	738,9	720,5	18,4
19	731,0	9,2	41,1	740,9	17	738,9	719,5	19,4

Tabelle 2 bringt die in dem zweiten Apparate, für die am Rückflusskühler beständig kochende Substanz, mit Hilfe der Wasserluftpumpe gewonnenen Werte. In Tabelle 2 bedeuten die Reihenüberschriften folgendes:

T. = Lufttemperatur,

B. v. = Quecksilberhöhe in dem einen, zwischen der etwa 6 l haltenden Vorlegeflasche und der Wasserluftpumpe aufgehängten Barometerrohr[1]),

B. h. = Quecksilbersäule in dem zweiten, hinter der Siedebirne aufgehängten Barometerrohr[1]),

Temp. = beobachteter Siedepunkt korr.,

B. K. = äusserer Luftdruck, mit dem Barometer von Kramer gemessen,

T. K. = Temperatur des Barometers von Kramer.

B. K. red. = auf 0° reduzierter äusserer Luftdruck,

$B.\frac{v+h}{2}$ red = das Mittel der auf 0° reduzierten Quecksilberhöhen B. v. und B. h.

Druck = im Apparate herrschender Druck.

---

[1]) Vergl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, I, pag. 158 und Tafel 7.

Tabelle 2.

Normal-Butylalkohol.

Wasserluftpumpe.

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B.\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
14	732,1	732,1	37,1	747,7	16	745,8	730,3	15,5
15	731,0	731,0	38,1	747,6	16	745,7	729,1	16,6
15	730,0	730,0	39,0	747,6	16	745,7	728,1	17,6
16	729,1	729,1	39,8	747,5	16	745,6	727,1	18,5
16	728,1	728,1	40,7	747,5	16	745,6	726,1	19,5
16	727,3	727,3	41,3	747,4	16	745,5	725,3	20,2
14	724,6	724,6	42,6	746,5	16	744,6	722,9	21,7
14	723,6	723,6	43,3	746,5	16	744,6	721,9	22,7
14	722,8	722,8	43,9	746,4	16	744,5	721,1	23,4
14	722,1	722,1	44,4	746,3	16	744,4	720,4	24,0
14	721,2	721,2	44,9	746,3	16	744,4	719,5	24,9
15	720,2	720,2	45,5	746,3	16	744,4	718,3	26,1
15	719,2	719,2	46,1	746,2	16	744,3	717,3	27,0
16	718,1	718,1	46,9	746,2	16	744,3	716,1	28,2
17	717,1	717,1	47,5	746,1	16	744,2	715,0	29,2
17	716,1	716,1	48,1	746,1	16	744,2	714,0	30,2
17	715,1	715,1	48,7	746,1	16	744,2	713,0	31,2
17	714,2	714,2	49,1	746,1	16	744,2	712,1	32,1
17	713,3	713,2	49,6	746,1	16	744,2	711,2	33,0
17	712,4	712,3	50,1	746,1	16	744,2	710,3	33,9
17	711,2	711,1	50,6	746,1	16	744,2	709,1	35,1
17	710,1	710,1	51,2	746,1	16	744,2	708,0	36,2
17	709,1	709,1	51,7	746,1	16	744,2	707,0	37,2
17	707,9	707,9	52,3	746,1	16	744,2	705,8	38,4
15	726,9	726,9	36,7	742,0	17	740,0	725,0	15,0
15	726,0	726,0	37,8	742,0	17	740,0	724,1	15,9
16	725,0	725,0	38,8	742,0	17	740,0	723,1	16,9
17	723,3	723,3	40,2	741,9	17	739,9	721,2	18,7
17	722,1	722,1	41,1	741,9	17	739,9	720,0	19,9
17	721,2	721,2	41,8	741,8	17	739,8	719,1	20,7
17	720,5	720,5	42,5	741,7	17	739,7	718,4	21,3
17	719,3	719,3	43,2	741,7	17	739,7	717,2	22,5

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Normal-Butylalkohol.

T.	B v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
17	718,3	718,3	43,8	741,7	17	739,7	716,2	23,5
17	717,3	717,3	44,5	741,6	18	739,5	715,2	24,3
17	716,1	716,1	45,4	741,4	18	739,2	714,0	25,2
17	715,1	715,1	46,0	741,4	18	739,2	713,0	26,2
17	713,8	713,8	46,7	741,3	18	739,1	711,7	27,4
18	712,6	712,6	47,3	741,3	18	739,1	710,4	28,7
16	710,5	710,5	47,9	740,7	17	738,7	708,5	30,2
16	709,1	709,1	48,9	740,5	17	738,5	707,1	31,4
16	708,1	708,1	49,5	740,4	17	738,4	706,1	32,3
17	706,5	706,5	50,1	740,3	17	738,3	704,4	33,9
17	705,6	705,6	50,5	740,2	17	738,2	703,5	34,7
17	704,7	704,7	51,0	740,2	17	738,2	702,6	35,6
17	703,4	703,4	51,5	740,2	17	738,2	701,3	36,9
17	702,5	702,5	52,0	740,3	17	738,3	700,4	37,9
17	701,2	701,2	52,5	740,3	17	738,3	699,1	39,2
18	699,9	699,9	53,1	740,3	17	738,3	697,7	40,6
18	698,4	698,4	53,7	740,3	17	738,3	696,2	42,1
17	697,1	697,1	54,3	740,3	17	738,3	695,0	43,3
17	695,8	695,8	54,8	740,3	17	738,3	693,7	44,6
17	694,2	694,2	55,3	740,3	17	738,3	692,2	46,1
17	693,0	693,0	55,8	740,2	17	738,2	691,0	47,2
17	691,5	691,5	56,3	740,2	17	738,2	689,5	48,7
18	690,0	690,0	56,9	740,2	17	738,2	687,9	50,3
18	688,6	688,4	57,5	740,2	17	738,2	686,4	51,8
18	687,0	687,0	57,9	740,2	17	738,2	684,9	53,3
18	685,8	685,7	58,4	740,1	18	738,0	683,6	54,4
18	684,0	684,0	58,9	740,1	18	738,0	681,9	56,1
18	713,5	713,5	45,0	738,1	14	736,4	711,3	25,1
16	707,4	707,4	48,4	737,8	15	736,0	705,3	30,7
17	701,0	701,0	51,5	737,7	15	735,9	698,9	37,0
17	698,9	698,9	52,6	737,8	15	736,0	696,8	39,2
17	697,0	697,0	53,3	737,7	15	735,9	694,9	41,0
17	695,4	695,4	53,9	737,6	16	735,7	693,3	42,4

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
17	693,8	693,8	54,5	737,4	16	735,5	691,9	43,6
17	692,0	692,0	55,1	737,2	16	735,3	690,0	45,3
18	690,1	690,1	55,7	736,9	16	735,0	688,0	47,0
18	689,2	689,1	56,2	737,1	16	735,2	687,1	48,1
17	686,3	686,2	56,8	736,1	15	734,3	684,3	50,0
17	685,0	685,0	57,3	736,0	15	734,2	683,0	51,2
18	683,8	683,8	57,6	735,9	15	734,1	681,8	52,3
18	682,0	682,0	58,3	735,8	15	734,0	679,9	54,1
19	680,3	680,3	58,8	735,8	15	734,0	678,1	55,9
18	679,2	679,1	59,2	735,8	15	734,0	677,1	56,9
18	677,8	677,5	59,7	735,8	16	733,9	675,6	58,3
18	675,7	675,3	60,3	735,8	16	733,9	673,4	60,5
18	674,1	673,8	60,7	735,7	16	733,8	671,7	62,1
19	672,3	672,0	61,2	735,7	16	733,8	670,0	63,8
19	670,9	670,6	61,7	735,7	16	733,8	668,6	65,2
19	668,1	668,0	62,3	735,7	16	733,8	665,9	67,9
19	665,9	665,9	62,9	735,6	16	733,7	663,7	70,0
18	682,5	682,3	58,8	737,5	12	736,1	680,3	55,8
15	680,8	680,4	59,3	737,6	13	736,0	678,8	57,2
15	678,7	678,3	60,0	737,7	13	736,1	676,7	59,4
15	676,6	676,2	60,5	737,7	13	736,1	674,6	61,5
15	674,8	674,4	61,1	737,7	14	736,0	672,9	63,1
15	673,4	673,0	61,5	737,8	14	736,1	671,5	64,6
15	671,3	671,0	62,1	737,8	14	436,1	669,5	66,6
15	669,1	668,9	62,7	737,7	14	736,0	667,3	68,7
15	666,1	665,9	63,5	737,7	14	736,0	664,3	71,7
15	663,2	663,1	64,2	737,7	14	736,0	661,5	74,5
15	660,8	660,8	64,8	737,7	14	736,0	659,1	76,9
15	657,9	657,9	65,5	737,7	14	736,0	656,2	79,8
15	654,7	654,7	66,3	737,6	15	735,8	653,0	82,8
16	650,9	650,9	67,1	737,6	15	735,8	649,2	86,6
16	647,9	647,9	67,8	737,7	15	735,9	646,2	89,7
16	643,9	643,9	68,7	737,6	15	735,8	642,2	93,6
18	678,1	678,0	61,8	743,7	14	742,0	676,0	66,0
15	671,6	671,4	63,5	743,6	14	741,9	669,8	72,1
22	667,6	667,2	64,6	743,5	14	741,8	665,0	76,8

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T.	B v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B._{\frac{v+h}{2}}$ red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
19	666,0	665,7	65,0	743,4	15	741,6	663,7	77,9
16	662,7	662,5	65,7	743,3	15	741,5	660,8	80,7
16	659,1	658,9	66,5	743,2	15	741,4	657,2	84,2
16	655,6	655,4	67,2	743,2	15	741,4	653,7	87,7
15	651,5	651,4	68,0	742,9	15	741,1	649,8	91,3
15	645,9	645,9	69,2	742,8	15	741,0	644,2	96,8
15	641,3	641,3	70,1	742,5	15	740,7	639,6	101,1
15	636,8	636,8	70,9	742,4	15	740,6	635,1	105,5
21	633,6	633,6	71,4	741,2	15	739,4	631,3	108,1
19	627,1	627,0	72,5	741,1	15	739,3	625,0	114,3
18	620,7	620,7	73,6	741,0	15	739,2	618,8	120,4
17	615,9	615,9	74,4	741,0	15	739,2	614,1	125,1
17	606,6	606,6	75,9	740,9	15	739,1	604,8	134,3
17	596,5	596,5	77,4	740,9	15	739,1	594,7	144,4
17	586,5	586,5	78,8	740,9	15	739,1	584,8	154,3
17	576,7	576,7	80,0	740,8	15	739,0	575,0	164,0
17	566,5	566,5	81,3	740,7	15	738,9	564,8	174,1
17	556,5	556,5	82,5	740,8	15	739,0	554,9	184,1
17	546,5	546,5	83,7	740,9	15	739,1	544,9	194,2
17	536,5	536,5	84,8	740,9	16	739,0	534,9	204,1
17	515,4	515,4	87,0	740,8	16	738,9	513,9	225,0
18	496,3	496,3	88,9	740,8	16	738,9	494,7	244,2
18	475,7	475,7	90,7	740,8	16	738,9	474,2	264,7
18	450,7	450,7	92,8	740,8	16	738,9	449,3	289,6
18	425,8	425,8	94,8	740,8	16	738,9	424,5	314,4
18	401,0	401,0	96,6	740,8	16	738,9	399,7	339,2
18	375,9	375,9	98,3	740,8	16	738,9	374,7	364,2
18	350,4	350,4	100,0	740,8	16	738,9	349,3	389,6
18	325,9	325,9	101,5	740,7	16	738,8	324,9	413,9
18	301,0	301,0	103,1	740,7	16	738,8	300,1	438,7
18	275,3	275,3	104,5	740,7	16	738,8	274,4	464,4
16	642,0	642,0	68,8	737,3	14	735,6	640,2	95,4
16	638,8	638,8	69,5	737,2	14	735,5	637,0	98,5
16	634,0	634,0	70,5	737,1	14	735,4	632,3	103,1
16	630,1	630,1	71,1	737,1	14	735,4	628,4	107,0
16	626,0	626,0	71,8	737,2	15	735,4	624,3	111,1

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
16	619,9	619,9	73,0	737,1	15	735,3	618,1	117,2
16	613,5	613,5	74,1	737,1	15	735,3	611,8	123,5
16	606,7	606,7	75,2	737,1	15	735,3	605,0	130,3
16	595,8	595,8	76,8	737,0	15	735,2	594,1	141,1
17	586,5	586,5	78,1	736,8	15	735,0	584,8	150,2
17	576,5	576,5	79,4	736,8	15	735,0	574,8	160,2
17	566,6	566,6	80,7	736,7	15	734,9	564,9	170,0
17	556,5	556,5	82,0	736,7	15	734,9	554,9	180,0
18	546,0	546,0	83,0	735,9	16	734,0	544,3	189,7
18	536,3	536,3	84,2	736,0	16	734,1	534,6	199,5
18	520,9	520,9	85,8	735,9	16	734,0	519,3	214,7
18	500,4	500,4	87,9	735,9	16	734,0	498,8	235,2
18	480,9	480,9	89,7	735,9	16	734,0	479,4	254,6
18	458,1	458,1	91,8	735,9	16	734,0	456,7	277,3
18	433,4	433,4	93,8	735,8	16	733,9	432,1	301,8
18	408,2	408,2	95,7	735,8	16	733,9	406,9	327,0
18	392,9	392,9	96,8	735,8	16	733,9	391,7	342,2
19	355,1	355,1	99,4	735,8	16	733,9	353,9	380,0
19	332,8	332,8	100,8	735,8	16	733,9	331,7	402,2
19	305,7	305,7	102,5	735,9	16	734,0	304,7	429,3
19	280,5	280,5	103,9	735,9	16	734,0	279,6	454,4
17	450,1	450,1	92,5	736,7	16	734,8	448,8	286,0
17	426,0	426,0	94,5	736,7	16	734,8	424,7	310,1
17	395,9	395,9	96,7	736,6	16	734,7	394,7	340,0
17	365,2	365,2	98,7	736,7	16	734,8	364,1	370,7
17	336,2	336,2	100,6	736,6	16	734,7	335,2	399,5
18	305,7	305,7	102,5	736,5	16	734,6	304,7	429,9
18	275,5	275,5	104,3	736,3	16	734,4	274,6	459,8
16	249,4	249,4	105,6	736,1	16	734,2	248,7	485,5
16	225,3	225,3	106,9	736,1	16	734,2	224,6	509,6
17	199,4	199,4	108,2	736,1	16	734,2	198,8	535,4
17	174,3	174,3	109,4	736,1	16	734,2	173,8	560,4
18	150,3	150,3	110,5	736,2	16	734,3	149,8	584,5
18	125,0	125,0	111,7	736,2	16	734,3	124,6	609,7
18	100,0	100,0	112,7	736,2	16	734,3	99,7	634,6
18	74,9	74,9	113,8	736,2	16	734,3	74,7	659,6

Tabelle 2 (Schluss).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	$B._{\frac{v+h}{2}\,red.}$	Druck
° C.	mm	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm	mm
18	49,8	49,8	114,8	736,2	17	734,2	49,6	684,6
19	24,0	24,0	115,9	736,2	17	734,2	23,9	710,3
—	—	—	116,7	736,2	17	734,2	—	734,2
19	260,4	260,4	105,0	736,2	17	734,2	259,6	474,6
19	234,9	234,9	106,4	736,3	17	734,3	234,1	500,2
19	210,3	210,3	107,7	736,2	17	734,2	209,6	524,6
20	184,5	184,5	108,9	736,3	17	734,3	183,9	550,4
20	159,2	159,2	110,1	736,2	17	734,2	158,6	575,6
20	135,3	135,3	111,2	736,3	17	734,3	134,8	599,5
20	109,6	109,6	112,4	736,3	17	734,3	109,2	625,1
20	84,9	84,9	113,4	736,2	17	734,2	84,6	649,6
20	59,0	59,0	114,5	736,3	17	734,3	58,8	675,5
20	34,8	34,8	115,5	736,2	17	734,2	34,7	699,5
20	7,9	77,9	116,5	736,3	17	734,3	7,9	726,4
—	—	—	116,8	736,3	17	734,3	—	734,3
—	—	—	116,6	733,3	16	731,4	—	731,4
—	—	—	116,5	729,3	17	727,3	—	727,3

Tabelle 3 bringt sämtliche, in beiden Apparaten gewonnenen, Werte noch einmal, nach der Höhe des Druckes geordnet, wie sie zur Konstruktion der Kurve verwandt wurden.

Tabelle 3.

Normal-Butylalkohol.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
2,8	14,1	14,3	36,4	21,7	42,6	33,9	50,1
3,1	15,5	14,6	36,2	22,5	43,2	34,7	50,5
3,5	16,7	14,9	36,9	22,7	43,4	35,1	50,6
4,0	17,9	15,2	37,0	23,4	43,9	35,6	51,0
4,2	19,3	15,4	37,4	23,5	43,8	36,2	51,2
4,5	19,8	15,5	37,1	24,0	44,2	36,9	51,5
4,8	20,3	15,6	37,2	24,0	44,4	37,0	51,5
5,2	21,5	15,9	37,8	24,3	44,5	37,2	51,7
5,2	22,1	16,0	37,9	24,9	44,9	37,9	52,0
5,4	22,6	16,3	38,4	25,1	45,0	38,4	52,3
5,7	23,6	16,6	38,3	25,4	45,1	39,2	52,5
5,8	22,9	16,9	38,8	26,1	45,5	39,2	52,6
6,1	24,4	16,9	38,9	26,2	46,0	40,6	53,1
6,5	25,3	17,2	39,0	26,5	45,7	41,0	53,3
7,1	25,7	17,4	39,3	27,0	46,1	42,1	53,7
7,5	26,6	17,6	39,0	27,4	46,7	42,4	53,9
7,6	27,3	18,0	39,8	27,5	46,5	43,3	54,3
7,6	27,3	18,2	39,9	28,2	46,9	43,6	54,5
8,3	28,5	18,4	40,2	28,7	47,3	44,6	54,8
9,1	29,6	18,5	39,8	28,9	47,3	45,3	55,1
9,1	29,7	18,7	40,2	29,2	47,5	46,1	55,3
9,5	30,6	19,4	41,1	29,9	47,8	47,0	55,7
9,6	29,7	19,5	40,7	30,2	47,9	47,2	55,8
10,2	31,7	19,8	41,1	30,2	48,1	48,1	56,2
10,9	32,5	19,8	41,4	30,7	48,4	48,7	56,3
11,9	33,7	19,9	41,1	31,2	48,6	50,0	56,8
12,2	33,5	20,2	41,3	31,4	48,9	50,3	56,9
12,4	33,9	20,2	41,4	31,5	48,6	51,2	57,3
12,7	34,3	20,7	41,8	32,1	49,1	51,8	57,5
12,7	34,7	21,1	42,3	32,3	49,5	52,3	57,6
12,7	34,8	21,3	42,5	32,8	49,3	53,3	57,9
13,2	35,3	21,4	42,5	33,0	49,6	54,1	58,3
13,7	35,3	21,6	42,6	33,9	50,1	54,4	58,4

Tabelle 3 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
55,8	58,8	87,7	67,5	184,1	82,5	438,7	103,1
55,9	58,8	89,7	67,8	189,7	83,0	454,4	103,9
56,1	58,9	91,3	68,0	194,2	83,6	459,8	104,3
57,2	59,3	93,6	68,6	199,5	84,2	464,4	104,5
58,3	59,7	95,4	68,8	204,1	84,8	474,6	105,0
59,4	60,0	96,8	69,2	214,7	85,8	485,5	105,6
60,5	60,3	98,5	69,5	225,0	87,0	500,2	106,4
61,5	60,5	101,1	70,1	235,2	87,9	509,6	106,9
62,1	60,7	103,1	70,5	244,2	88,8	524,6	107,7
63,1	61,1	105,5	70,9	254,6	89,7	535,4	108,2
63,8	61,2	107,0	71,1	264,7	90,7	550,4	108,9
64,6	61,5	108,1	71,4	277,3	91,8	560,4	109,4
65,2	61,7	111,1	71,8	286,0	92,5	575,6	110,1
66,0	61,8	114,3	72,5	289,6	92,8	584,5	110,5
66,6	62,1	117,2	73,0	301,8	93,8	599,5	111,2
67,9	62,3	120,4	73,6	310,1	94,5	609,7	111,7
68,7	62,7	123,5	74,1	314,4	94,8	625,1	112,4
70,0	62,9	125,1	74,4	327,0	95,7	634,6	112,7
71,7	63,5	130,3	75,2	339,2	96,6	649,6	113,4
72,1	63,5	134,3	75,8	340,0	96,7	659,6	113,8
74,5	64,2	141,1	76,8	342,2	96,8	675,5	114,5
76,8	64,6	144,4	77,4	364,2	98,3	684,6	114,8
76,9	64,8	150,2	78,1	370,7	98,7	699,5	115,5
77,9	65,0	154,3	78,8	380,0	99,4	710,3	115,9
79,8	65,5	160,2	79,4	389,6	100,0	720,4	116,5
80,7	65,7	164,0	80,0	399,5	100,6	727,3	116,5
82,8	66,3	170,0	80,7	402,2	100,8	731,4	116,6
84,2	66,8	174,1	81,3	413,9	101,5	734,2	116,7
86,6	67,1	180,0	82,0	429,9	102,5	734,3	116,8

Wir geben in Tabelle 4 die aus der Kurve abgelesenen Dampfspannkräfte des Normal-Butylalkohol, nach mm geordnet, und in Tabelle 5 die Kochpunkte nach ° C. geordnet.

Tabelle 4.

Dampfspannkraft des Normal-Butylalkohol, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
3	15,1	20	41,5	37	51,5	70	63,0
4	18,7	21	42,2	38	52,0	75	64,3
5	21,7	22	42,9	39	52,5	100	69,8
6	24,0	23	43,6	40	52,9	150	78,1
7	26,1	24	44,3	41	53,4	200	84,3
8	27,9	25	45,0	42	53,8	250	89,4
9	29,5	26	45,6	43	54,2	300	93,7
10	31,0	27	46,2	44	54,6	350	97,4
11	32,4	28	46,8	45	55,0	400	100,8
12	33,6	29	47,4	46	55,4	450	103,7
13	34,8	30	48,0	47	55,8	500	106,3
14	35,9	31	48,6	48	56,1	550	108,8
15	36,9	32	49,1	49	56,5	600	111,3
16	37,9	33	49,6	50	56,9	650	113,5
17	38,9	34	50,1	55	58,6	700	115,5
18	39,7	35	50,6	60	60,2	760	117,6
19	40,6	36	51,1	65	61,6		

Tabelle 5.

Kochpunkte des Normalbutylalkohol, nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
15	3,0	35	13,2	47	28,3	59	56,2
20	4,4	36	14,1	48	30,0	60	59,4
25	6,5	37	15,1	49	31,8	65	77,6
26	7,0	38	16,1	50	33,8	70	100,8
27	7,5	39	17,2	51	35,8	75	129,0
28	8,1	40	18,3	52	37,9	80	164,0
29	8,7	41	19,5	53	40,2	85	206,5
30	9,3	42	20,8	54	42,7	95	318,0
31	10,0	43	22,2	55	45,0	105	475,0
32	10,7	44	23,6	56	47,6	115	685,0
33	11,5	45	25,1	57	50,3		
34	12,3	46	26,6	58	53,2		

Anderweitige Bestimmungen liegen nicht vor, so dass wir unseren Zahlen nichts weiter hinzuzufügen haben.

Dibrompropane.

$C_3H_6Br_2$

Die beiden Isomeren, das Trimethylenbromid $CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$ u. d. Propylenbromid $CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$ wurden darauf der Untersuchung unterworfen. Da beide Substanzen bei niederen Drucken nur unregelmässig und stossweise siedeten, so war die Bestimmung durch direkte Destillation unmöglich, so dass für beide Dibrompropane nur in einem Apparate, am Rückflusskühler, Bestimmungen vorgenommen wurden.

Trimethylenbromid.

$CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$

Das von C. A. F. Kahlbaum bezogene Präparat wurde zunächst zur Bestimmung des Siedepunktes mit dem von Kahlbaum angegebenen Normalsiederohr[1]) destillirt. Von 125 ccm gingen über

10	ccm	bei	162,8° C.
20	„	„	163,4° „
30	„	„	163,6° „
40	„	„	164,0° „
50	„	„	164,5° „
60	„	„	164,8° „
70	„	„	165,1° „
80	„	„	165,3° „
90	„	„	165,6° „
100	„	„	165,8° „
110	„	„	166,0° „

Der Druck betrug 743,0 mm korr.

Die ersten 20 ccm wurden gesondert aufgefangen, so dass aus den obigen Zahlen, nach Kahlbaum korrigirt, sich ein Siedepunkt von 165,6° im Mittel bei 760 mm

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 29, 1896, pag. 71.

ergiebt. Dieses Präparat wurde im Vakuum fraktionirt und sehr reichlicher Vor- und Nachlauf genommen. Als Siedepunkt des gereinigten Stoffes wurde aus der Kurve abgelesen

$$\text{Sdp.}\ \begin{matrix}0^0\\760\ \text{mm}\end{matrix} = 164{,}4^0\ \text{C.}$$

so dass also durch die Vakuumdestillation der Siedepunkt um 1,2 ° herabgedrückt wurde.

An älteren Angaben finden wir:

Perkin[2]) 165,5—167 ° C.

Zander[3]) 160—165 ° C.

Freund[4]) 164,5—165,5 ° C. (731 mm)

---

[2]) Chem. Soc. Journ., vol. 45, 1884, pag. 525.

[3]) Liebig Annal., Bd. 214, 1882, pag. 176.

[4]) Wiener Monatshefte, Bd. 2, 1881. pag. 639.

Um die Arbeit nicht unnötig anschwellen zu lassen, sehen wir von der Mitteilung der Original-Beobachtungen ab und es bringt Tabelle 6 gleich sämtliche Beobachtungen, nach der Höhe des Druckes geordnet, wie sie zur Konstruktion der Kurve verwandt wurden.

Tabelle 6.

Trimethylenbromid.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
10,5	48,8	22,9	64,6	38,7	76,0	77,5	92,9
11,3	50,1	23,4	65,0	39,0	76,5	79,5	93,4
12,1	51,2	24,2	65,7	40,6	77,2	79,8	93,5
12,1	51,3	24,7	66,1	41,0	77,5	82,8	94,6
12,8	52,8	25,5	66,6	42,6	78,2	84,5	94,9
13,4	53,3	25,8	67,2	43,0	78,5	87,6	96,0
13,6	53,9	26,6	67,7	44,1	79,1	89,5	96,2
14,4	54,9	26,9	68,2	44,9	79,6	92,4	97,4
14,6	55,7	27,3	68,5	45,8	80,0	93,8	97,7
14,9	55,5	27,6	68,6	47,5	80,8	94,5	97,7
15,4	56,0	28,1	69,1	47,7	80,9	97,7	98,8
15,5	56,6	28,6	69,4	48,8	81,5	97,9	98,6
15,8	56,9	29,1	69,9	49,7	81,9	98,8	98,9
16,1	57,2	29,7	70,3	50,7	82,4	99,8	98,9
16,8	58,0	30,1	70,6	51,8	82,9	102,8	100,3
16,8	58,1	30,8	71,1	52,7	83,3	106,1	101,0
17,2	58,5	31,5	71,7	53,7	83,8	110,9	102,0
17,9	59,4	32,5	72,1	55,0	84,3	112,9	102,7
18,1	59,7	32,7	72,6	56,8	85,1	116,5	103,5
18,7	60,3	33,7	72,9	58,2	85,6	119,9	104,2
19,5	61,0	34,3	73,6	59,4	86,2	124,7	105,4
20,0	61,7	35,5	74,1	61,3	87,1	131,3	107,0
20,3	62,3	35,7	74,6	64,1	88,1	134,9	107,6
20,7	62,3	36,9	74,8	67,2	89,3	144,7	109,6
21,0	62,9	36,9	75,1	69,2	90,0	149,2	110,5
21,5	63,1	37,7	75,3	71,6	90,6	164,4	113,3
22,1	63,8	37,7	75,7	72,1	91,1	174,7	115,0
22,2	63,8	38,5	75,8	75,4	92,1	191,1	117,7

Tabelle 6 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
203,9	119,6	326,1	134,6	475,6	147,2	625,1	157,2
215,3	121,3	339,0	135,7	489,2	148,2	635,1	157,7
221,5	122,2	349,2	136,8	500,3	149,0	650,8	158,7
229,3	123,3	364,1	138,1	512,5	149,9	660,6	159,2
239,7	124,6	375,2	139,2	525,5	150,6	675,8	160,1
240,4	124,6	389,0	140,3	536,9	151,6	684,8	160,5
255,1	126,6	399,9	141,3	551,8	152,6	699,9	161,4
264,0	127,6	413,6	142,4	562,2	153,2	707,5	161,6
280,0	129,4	424,8	143,4	575,9	154,2	725,6	162,7
291,1	130,8	439,1	144,4	586,3	154,7	730,1	162,8
306,1	132,3	451,3	145,4	599,7	155,6	734,3	163,2
314,8	133,3	466,4	146,4	611,5	156,3	746,4	163,7

Die Tabellen 7 und 8 enthalten die aus der Kurve abgelesenen Siedepunkte nach mm und nach ° C. geordnet.

Tabelle 7.

Dampfspannkräfte des Trimethylenbromid, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
10	47,7	25	66,4	40	76,9	100	99,4
11	49,6	26	67,3	41	77,5	150	110,7
12	51,4	27	68,1	42	78,0	200	119,2
13	53,0	28	68,9	43	78,5	250	125,9
14	54,5	29	69,7	44	79,1	300	131,8
15	55,8	30	70,4	45	79,6	350	136,9
16	57,0	31	71,2	46	80,1	400	141,3
17	58,3	32	71,9	47	80,6	450	145,3
18	59,4	33	72,7	48	81,1	500	149,0
19	60,6	34	73,3	49	81,5	550	152,5
20	61,6	35	73,9	50	82,0	600	155,7
21	62,7	36	74,5	55	84,3	650	158,7
22	63,7	37	75,2	60	86,4	700	161,4
23	64,6	38	75,8	65	88,5	760	164,4
24	65,5	39	76,4	75	92,1		

Tabelle 8.

Kochpunkte des Trimethylenbromid, nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
50	11,2	64	22,4	78	42,0	100	102,2
51	11,8	65	23,4	79	43,9	105	122,7
52	12,4	66	24,5	80	45,9	110	146,7
53	13,0	67	25,7	81	47,9	115	173,7
54	13,7	68	26,8	82	50,0	120	205,5
55	14,4	69	28,1	83	52,2	125	242,6
56	15,2	70	29,4	84	54,5	130	283,8
57	16,0	71	30,7	85	56,7	135	329,9
58	16,8	72	32,2	86	59,0	140	385,8
59	17,6	73	33,6	87	61,4	145	445,8
60	18,5	74	35,2	88	63,9	150	513,5
61	19,4	75	36,8	89	66,4	155	587,7
62	20,4	76	38,4	90	69,2	160	674,3
63	21,4	77	40,1	95	84,2		

Da anderweitige Beobachtungen nicht vorhanden, so ist den gegebenen Zahlen nichts weiter hinzuzufügen.

Propylenbromid.

CH_3-CHBr-CH_2Br.

Von 125 ccm der von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Substanz gingen über bei 729,3 mm korr.

10	ccm	bei	140,1° C.
20	„	„	140,1° „
30	„	„	140,1° „
40	„	„	140,1° „
50	„	„	140,1° „
60	„	„	140,1° „
70	„	„	140,1° „
80	„	„	140,1° „
90	„	„	140,2° „
100	„	„	140,3° „

Daraus folgt nach Kahlbaum's Korrektion ein Siedepunkt von 141,2° C. bei 760 mm.

Das im Vakuum fraktionirte Präparat wurde direkt zu den Bestimmungen verwandt. Aus der Kurve wurde abgelesen bei 760 mm 141,0° C. Es wurde also ein Propylenbromid vom

$$\text{Sdp.}\ {}^{0\,°}_{760\ \text{mm}} = 141{,}0°\ \text{C.}$$

untersucht.

Von älteren Angaben führen wir an:

Linnemann[1]) 141,61° C.

Perkin[2]) 142—142,3° C.

---

[1]) Liebig Annal., Bd. 161, 1872, pag. 26.

[2]) Chem. Soc. Journ., Vol. 45, 1884, pag. 523.

Die folgende Tabelle 9 bringt die gesamten Beobachtungen nach den Drucken geordnet, wie sie zur Konstruktion der Kurve benutzt wurden.

Tabelle 9.

Propylenbromid.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
14,6	36,9	28,5	49,6	41,3	57,5	52,3	62,8
14,9	37,3	28,8	49,9	41,5	57,5	52,8	63,0
15,3	37,9	30,1	50,8	41,7	57,7	53,0	63,2
16,1	38,4	30,4	50,9	42,4	58,0	54,5	63,6
16,8	39,4	30,7	51,0	42,4	58,0	55,4	64,3
16,9	39,5	31,4	51,5	42,9	58,3	56,6	64,6
17,5	39,9	31,8	51,8	43,1	58,5	57,5	65,0
18,5	40,9	32,6	52,4	43,3	58,5	58,8	65,6
18,5	40,9	33,0	52,7	43,7	58,7	60,4	66,2
18,6	40,9	33,4	53,0	44,0	58,9	61,1	66,4
19,3	41,8	34,1	53,5	44,2	59,0	63,5	67,4
19,9	42,6	34,7	53,7	44,2	59,1	64,8	67,8
20,4	42,5	35,2	54,1	44,3	59,2	66,9	68,5
21,2	43,8	36,1	54,5	44,5	59,2	68,8	69,3
21,5	43,9	36,3	54,7	44,8	59,3	70,4	69,8
22,4	44,8	37,0	55,3	45,3	59,5	73,0	70,7
22,8	45,0	37,2	55,3	45,5	59,7	75,3	71,5
23,2	45,6	37,5	55,4	46,0	59,9	78,3	72,4
23,5	45,5	37,8	55,5	46,3	60,1	80,4	73,1
24,2	46,3	38,2	55,9	46,8	60,3	83,3	73,9
24,4	46,4	38,6	55,9	47,3	60,5	85,8	74,6
24,9	46,8	38,6	55,9	47,9	60,8	88,4	75,3
25,3	47,4	39,0	56,4	48,6	61,1	90,8	76,1
25,8	47,5	39,2	56,4	49,6	61,5	93,0	76,7
27,0	48,4	39,7	56,5	50,1	61,7	95,0	77,2
27,1	48,4	40,2	56,9	50,2	61,9	97,9	77,7
27,2	48,8	40,2	57,0	51,2	62,3	98,2	77,9
27,9	49,2	40,9	57,3	51,6	62,6	98,4	78,0

Tabelle 9 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
102,8	79,1	190,9	95,9	355,5	115,0	579,6	131,6
109,8	80,9	195,8	96,5	365,8	115,9	592,0	132,2
113,7	81,7	201,0	97,4	381,5	117,3	602,7	133,0
119,2	83,0	211,0	98,8	390,7	118,1	615,2	133,6
125,9	84,5	221,7	100,0	406,2	119,4	631,9	134,7
129,5	85,2	230,9	101,5	416,6	120,2	640,1	135,0
136,9	86,7	235,9	102,1	432,1	121,5	655,1	136,0
140,5	87,4	245,7	103,0	441,7	122,1	666,0	136,4
146,2	88,5	256,0	104,7	462,1	123,7	682,0	137,5
150,6	89,3	260,4	105,1	468,8	124,1	690,1	137,8
157,4	90,4	263,7	105,5	480,5	125,1	706,5	138,8
160,2	91,0	270,8	106,2	490,9	125,7	715,0	139,1
166,9	91,9	280,6	107,5	506,2	126,9	732,0	140,2
168,4	92,3	291,9	108,7	515,7	127,3	735,5	140,1
170,4	92,7	306,3	110,3	531,4	128,6	736,1	140,4
176,5	93,3	316,3	111,3	541,7	128,9		
180,7	94,3	330,5	112,7	556,1	130,2		
186,5	95,0	340,8	113,7	565,4	130,4		

Aus der mit diesen Werten konstruirten Kurve wurden die in den Tabellen 10 und 11 folgenden Dampfspannkräfte und Kochpunkte des Propylenbromid abgelesen.

Tabelle 10.

Dampfspannkraft des Propylenbromid, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
15	37,3	29	49,9	43	58,4	200	97,2
16	38,5	30	50,6	44	58,9	250	103,8
17	39,6	31	51,3	45	59,4	300	109,6
18	40,6	32	52,0	46	59,9	350	114,7
19	41,5	33	52,6	47	60,4	400	118,8
20	42,5	34	53,2	48	60,9	450	122,9
21	43,4	35	53,9	49	61,4	500	126,4
22	44,3	36	54,5	50	61,8	550	129,8
23	45,2	37	55,1	55	64,2	600	132,9
24	46,0	38	55,7	60	66,1	650	135,7
25	46,8	39	56,2	65	67,9	700	138,4
26	47,6	40	56,8	75	71,4	760	141,0
27	48,4	41	57,4	100	78,4		
28	49,2	42	57,9	150	89,2		

Tabelle II.

Kochpunkte des Propylenbromid, nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
37	14,8	48	26,5	59	44,2	90	154,1
38	15,6	49	27,8	60	46,2	95	184,6
39	16,5	50	29,1	61	48,3	100	220,3
40	17,5	51	30,5	62	50,4	105	259,3
41	18,4	52	32,0	63	52,6	110	304,5
42	19,5	53	33,6	64	54,9	115	354,3
43	20,5	54	35,2	65	57,3	120	412,2
44	21,6	55	36,8	70	70,9	125	478,5
45	22,8	56	38,6	75	87,0	130	553,0
46	24,0	57	40,4	80	106,4	135	637,0
47	25,2	58	42,2	85	128,3	140	733,5

Andere Beobachtungen liegen für die beiden besprochenen Dibrompropane nicht vor. In der folgenden Tabelle 12 wollen wir beide Isomeren miteinander auf den Gang der Kurven hin vergleichen.

Tabelle 12.

Trimethylenbromid und Propylenbromid.

Druck	Trimethylen-bromid	Propylen-bromid	Diff.	Druck	Trimethylen-bromid	Propylen-bromid	Diff.
mm	° C.	° C.	° C.	mm	° C.	° C.	° C.
15	55,8	37,3	18,5	41	77,5	57,4	20,1
16	57,0	38,5	18,5	42	78,0	57,9	20,1
17	58,3	39,6	18,7	43	78,5	58,4	20,1
18	59,4	40,6	18,8	44	79,1	58,9	20,2
19	60,6	41,5	19,1	45	79,6	59,4	20,2
20	61,6	42,5	19,1	46	80,1	59,9	20,2
21	62,7	43,4	19,3	47	80,6	60,4	20,2
22	63,7	44,3	19,4	48	81,1	60,9	20,2
23	64,6	45,2	19,4	49	81,5	61,4	20,1
24	65,5	46,0	19,5	50	82,0	61,8	20,2
25	66,4	46,8	19,6	75	92,1	71,4	20,7
26	67,3	47,6	19,7	100	99,4	78,4	21,0
27	68,1	48,4	19,7	150	110,7	89,2	21,5
28	68,9	49,2	19,7	200	119,2	97,2	22,0
29	69,7	49,9	19,8	250	125,9	103,8	22,1
30	70,4	50,6	19,8	300	131,8	109,6	22,2
31	71,2	51,3	19,9	350	136,9	114,7	22,2
32	71,9	52,0	19,9	400	141,3	118,8	22,5
33	72,7	52,6	20,1	450	145,3	122,9	22,4
34	73,3	53,2	20,1	500	149,0	126,4	22,6
35	73,9	53,9	20,0	550	152,5	129,8	22,7
36	74,5	54,5	20,0	600	155,7	132,9	22,8
37	75,2	55,1	20,1	650	158,7	135,7	23,0
38	75,8	55,7	20,1	700	161,4	138,4	23,0
39	76,4	56,2	20,2	760	164,4	141,0	23,4
40	76,9	56,8	20,1				

Wir ersehen aus Tabelle 12, dass hier wieder zwei Isomere vorliegen, deren Siedekurven nicht parallel verlaufen. Diesmal haben wir es mit Fettkörpern zu thun, auch ist das Isomerieverhältnis anders als bei den früher untersuchten Stellungsisomeren, und doch macht sich auch

hier die Differenz der normalen Siedepunkte in dem Verlauf der Kurven geltend, indem sich die beiden Kurven von 760 bis 15 mm um 4,9° nähern.

Auffallend ist die Steilheit beider Kurven, die sich der der aromatischen Stoffe sehr bedeutend nähert. Vergleichen wir z. B. die beiden Dibrompropane mit einem aromatischen, aber nur einfach bromirten Kohlenwasserstoff, dem Brombenzol, so finden wir

	Trimethylenbromid	*Brombenzol*	*Probylenbromid*
Sdp. bei 760 mm	164,4° C.	155,5° C.	141,0° C.
„ „ 15 mm	55,8° C.	47,6° C.	37,3° C.
Differenz	**108,6°** C.	**107,9°** C.	**103,7°** C.

Wir sehen also, dass hier die Scheidung zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen in der Krümmung der Siedekurven nicht mehr zum Ausdruck gelangt. Der Grund zu dieser Erscheinung dürfte in dem Einfluss der beiden Bromertome zweifellos zu suchen sein.

Wie wir hier schon erwähnen wollen, besitzen auch beide Dibrompropane eine für fette Stoffe ungewöhnlich grosse Molekulardispersion, die freilich hinter der des Brombenzols erheblich zurückbleibt; die Werte sind

Trimethylenbromid	*Brombenzol*	*Propylenbromid*
1,03	1,55	1,06

m-Toluidin und p-Nitrotoluol.

Beide Stoffe wurden bearbeitet, um die von Tönnies nur für niedere Drucke festgelegten Siedekurven zu ergänzen. Es wurde auch in diesem Falle nur in dem Apparat mit Rückflusskühler beobachtet.

Die von uns erhaltenen Zahlen stimmen nicht vollkommen mit den von Tönnies gewonnenen überein; dies erklärt sich einmal daraus, dass Tönnies' Zahlen, wie gesagt, aus nicht vollkommen festgelegten Kurven abgeleitet wurden, und zweitens hinderte, wie sich aus gemeinschaftlichen Beobachtungen ergab, ein konstanter persönlicher Fehler von 0,3 mm bei den Druckablesungen das Übereinstimmen der Zahlen, welche der Schreiber dieses erhielt, mit denen des Herrn Dr. Tönnies. Diese Differenz von 0,3 mm verschwindet in den Temperaturangaben für höhere Drucke, wächst jedoch in Bezug auf die Siedetemperaturen mit niedrigeren Drucken, so dass beide Kurven unten auseinander gehen. Bei der Festsetzung unserer endgültigen Resultate haben wir diese Differenz bereits berücksichtigt und, wie das schon Kahlbaum und v. Wirkner[1]) bei den fetten Säuren thaten, die Dühring'sche Formel zum Ausgleich derselben benutzt.

Litteraturangaben über sonstige Beobachtungen bringen wir bei diesen Stoffen nicht, da sich dieselben schon in der Arbeit von Tönnies finden.

---

[1]) Dampfspannkraftsmessungen II. 1., pag. 165.

m-Toluidin.

Das von Tönnies zur Bestimmung der Siedetemperaturen von 1 bis 30 mm Druck benutzte Präparat wurde noch einmal im Vakuum fraktionirt.

Aus der Kurve wurde als Siedepunkt bei 760 mm 203,6° C. abgelesen, während Tönnies[1]) 203,3° angegeben hatte. Es wurde also ein m-Toluidin vom

$$\text{Sdp.}\ {}^{0^\circ}_{760\ \text{mm}} = 203{,}6^\circ\ \text{C.}$$

untersucht.

---

[1]) Tönnies, Dissertation, pag. 88.

Nach der Grösse des Druckes geordnet folgen sämtliche Beobachtungen in Tabelle 13.

Tabelle 13.

m-Toluidin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
13,7	89,1	25,0	102,0	43,6	115,1	74,8	128,6
13,9	89,4	25,4	102,8	44,4	115,8	75,9	129,0
14,9	90,9	26,3	103,4	44,8	115,6	77,9	129,7
15,8	92,2	26,7	103,7	45,7	116,4	78,5	129,8
15,9	92,3	27,5	104,4	46,0	116,3	80,3	130,4
16,2	93,3	27,8	104,6	46,7	116,9	81,4	130,8
16,7	93,7	28,5	105,2	47,3	117,0	83,3	131,4
17,1	94,0	29,3	106,0	48,2	117,5	86,5	132,4
17,4	94,2	29,5	105,9	48,5	117,6	89,4	133,3
17,7	94,8	30,4	106,7	49,2	118,0	91,6	133,5
18,1	95,4	31,0	107,2	49,7	118,2	93,3	134,4
18,4	95,1	31,4	107,5	50,4	118,6	98,6	135,9
18,7	95,4	32,6	108,2	50,9	118,8	100,3	135,6
18,9	96,0	32,9	108,4	53,3	119,8	103,7	137,2
19,5	96,8	33,4	109,2	54,2	120,4	108,3	138,3
19,7	96,7	34,1	109,2	56,0	121,2	110,1	138,4
19,8	96,9	35,2	110,0	57,0	121,6	113,9	139,6
20,2	98,0	35,3	110,0	59,0	122,5	119,3	140,9
20,4	97,3	36,3	110,6	59,8	122,9	119,9	140,4
20,7	97,8	36,7	111,0	60,2	123,2	125,1	142,2
21,0	98,2	37,2	111,3	61,6	123,6	130,3	143,3
21,2	98,6	38,0	112,0	62,1	123,8	140,6	145,5
21,3	99,1	39,1	112,4	63,8	124,6	147,6	147,0
22,3	99,6	39,4	112,7	65,3	125,1	150,5	147,3
22,5	99,8	40,3	113,2	66,0	125,4	160,2	149,1
22,6	100,1	40,5	113,2	67,6	126,0	170,3	150,8
23,4	100,5	41,4	113,8	68,3	126,2	175,3	152,4
23,4	100,8	41,7	113,9	70,9	127,2	180,1	152,4
23,8	101,0	42,4	114,4	71,3	127,4	184,4	153,9
24,3	101,4	43,3	114,8	73,3	128,1	190,3	154,0

Tabelle 13 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
196,4	155,9	293,5	168,9	442,2	183,0	603,4	194,1
198,4	156,2	307,1	170,3	454,4	183,7	628,6	195,6
200,2	155,4	317,8	171,5	467,5	185,0	631,5	196,3
202,8	157,0	334,0	173,2	479,2	185,6	641,1	196,9
213,3	156,7	336,1	173,4	492,3	186,8	659,8	198,2
219,4	159,4	342,9	174,1	503,6	187,4	669,4	198,7
220,1	159,4	355,4	175,4	517,5	188,6	685,8	199,5
229,8	159,5	368,2	176,6	528,8	189,2	693,2	200,1
232,4	161,3	380,4	177,5	542,2	190,3	704,6	200,8
245,1	163,0	392,5	178,8	553,9	190,9	716,3	201,3
256,9	164,5	405,6	179,8	567,3	191,9	727,9	202,1
271,2	166,2	417,2	181,0	578,3	192,5	731,6	202,2
282,4	167,5	429,5	181,8	592,1	193,4		

Aus der mit diesen Werten konstruirten Kurve wurden die in den Tabellen 14 und 15 folgenden Dampfspannkräfte und Kochpunkte des m-Toluidin abgelesen.

Tabelle 14.

Dampfspannkraft des m-Toluidin, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	mm
15	91,1	29	105,7	43	114,7	150	147,4
16	92,4	30	106,4	44	115,3	200	156,3
17	93,7	31	107,1	45	115,8	250	163,5
18	94,9	32	107,8	46	116,4	300	169,5
19	96,1	33	108,5	47	116,9	350	174,8
20	97,2	34	109,2	48	117,4	400	179,3
21	98,3	35	109,9	49	117,9	450	183,1
22	99,3	36	110,5	50	118,4	500	187,2
23	100,3	37	111,2	55	120,8	550	190,6
24	101,3	38	111,8	60	122,9	600	194,0
25	102,2	39	112,4	65	125,0	650	197,5
26	103,1	40	113,0	70	126,9	700	200,4
27	104,0	41	113,6	75	128,7	760	203,6
28	104,8	42	114,2	100	136,2		

Tabelle 15.

Kochpunkte des m-Toluidin, nach °C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
90	14,2	102	24,8	114	41,7	150	163,3
91	14,9	103	25,9	115	43,5	155	191,7
92	15,7	104	27,1	116	45,4	160	225,0
93	16,5	105	28,3	117	47,3	165	260,8
94	17,3	106	29,6	118	49,2	170	304,4
95	18,1	107	30,7	119	51,3	175	352,0
96	18,9	108	32,3	120	53,4	180	407,3
97	19,8	109	33,8	125	65,0	185	469,0
98	20,7	110	35,2	130	78,8	190	540,0
99	21,7	111	36,8	135	95,7	195	613,5
100	22,7	112	38,5	140	115,5	200	694,0
101	23,7	113	40,0	145	137,7		

Den Vergleich mit den von Tönnies erhaltenen Zahlen werden wir später beim p-Nitrotoluol bringen.

p-Nitrotoluol.

Die Substanz, an welcher Tönnies Bestimmungen von 0,5 bis 45 mm Druck angestellt hatte, wurde noch einmal in Vakuum umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt wurde nun zu 51,36° C. gefunden, während Tönnies 51,1°[1]) angiebt.

Aus der Kurve wurde der Siedepunkt bei 760 mm zu 237,7° abgelesen, Tönnies berechnete nach Kahlbaums Korrektionen 237,4°[2]).

Es wurde also ein p-Nitrotoluol vom

$$\text{Sdp.}\ \begin{matrix}0^0\\760\ \text{mm}\end{matrix} = 237{,}7^0\ \text{C.}$$

verwendet.

---

[1]) Tönnies Dissertation, pag. 152.

[2]) Ebenda, pag. 153.

Tabelle 16 giebt die sämtlichen Werte, nach der Grösse des Druckes geordnet.

Tabelle 16.

p-Nitrotoluol.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
13,9	111,8	32,2	132,3	59,7	148,7	170,6	180,8
14,4	112,7	33,6	133,4	60,3	148,9	180,4	182,6
15,1	114,3	33,9	133,4	63,1	150,3	190,3	184,3
16,0	114,8	35,3	134,4	64,0	150,9	201,2	186,9
16,7	116,3	35,3	134,6	65,8	151,4	209,8	188,3
16,9	116,5	36,3	135 5	68,5	152,8	220,2	190,0
18,2	117,9	36,7	135 5	68,9	152,7	235,3	191,9
18,5	118,3	38,4	136 8	70,0	153,1	243,0	193,8
19,2	119,4	38,5	136 8	71,7	153,9	260,1	195,8
19,6	119,8	39,8	137 8	73,7	155,0	271,9	197,8
20,3	120,7	40,3	138 0	77,3	156,0	285,4	199,3
21,1	121,4	41,5	138 9	79,0	157,0	295,6	200,6
21,4	122,0	42,1	139,3	79,8	156,9	310,1	202,5
22,2	122,7	43,4	139,9	81,9	157,6	321,2	203,8
22,9	123,4	43,9	140,4	82,5	157,9	334,9	205,3
23,5	124,1	45,1	141,1	83,9	158,8	346,0	206,6
23,9	124,6	45,2	140,9	85,6	159,0	359,3	208,0
24,7	125,3	46,3	141,8	89,5	160,7	371,5	209,2
24,9	125,8	46,9	141,9	93,7	162,1	395,7	211,6
26,2	126,9	48,5	143,0	97,6	163,3	420,0	214,0
26,2	127,1	49,0	143,1	105,7	165,8	445,1	216,2
27,8	128,5	50,9	144,2	110,4	167,2	470,2	218,3
28,6	129,0	53,3	145,5	120,5	169,9	496,0	220,5
29,2	129,7	53,6	145,9	130,4	172,3	521,1	222,6
30,2	130,4	55,4	146,6	140,2	174,5	545,4	224,5
30,8	131,1	58,0	147,8	150,6	176,8	570,6	226,3
31,9	131,9	58,6	148,4	160,5	178,9	594,7	228,1

Tabelle 16 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
620,6	229,8	696,8	235,2	728,3	237,2	741,4	238,1
646,2	231,7	708,4	235,9	733,2	237,3	741,6	238,1
672,5	233,5	719,1	235,4	738,8	237,8	743,4	238,1
693,0	234,5	723,2	236,8	741,2	238,0		

Die Tabellen 17 und 18 geben die aus der Kurve abgelesenen Dampfspannkräfte und Kochpunkte des p-Nitrotoluol.

Tabelle 17.

Dampfspannkraft des p-Nitrotoluol, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
15	113,9	29	129,6	43	139,8	150	175,2
16	115,3	30	130,4	44	140,4	200	186,5
17	116,6	31	131,3	45	141,0	250	194,6
18	117,8	32	132,1	46	141,6	300	201,2
19	119,1	33	132,9	47	142,1	350	207,1
20	120,3	34	133,7	48	142,7	400	212,2
21	121,4	35	134,4	49	143,3	450	216,7
22	122,5	36	135,1	50	143,8	500	220,8
23	123,6	37	135,8	55	146,4	550	224,8
24	124,6	38	136,5	60	148,8	600	228,4
25	125,7	39	137,2	65	151,1	650	231,8
26	126,7	40	137,9	70	153,2	700	234,8
27	127,7	41	138,5	75	155,2	760	237,7
28	128,7	42	139,1	100	164,0		

Tabelle 18.

Kochpunkte des p-Nitrotoluol, nach ° C geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
114	15,1	127	26,3	140	43,4	185	191,7
115	15,8	128	27,3	141	45,1	190	220,7
116	16,5	129	28,4	142	46,7	195	253,0
117	17,2	130	29,5	143	48,5	200	290,8
118	18,1	131	30,7	144	50,4	205	331,9
119	18,9	132	31,9	145	52,2	210	377,4
120	19,8	133	33,2	150	62,6	215	431,0
121	20,7	134	34,5	155	74,6	220	489,5
122	21,6	135	35,8	160	88,0	225	552,7
123	22,5	136	37,2	165	103,2	230	622,0
124	23,4	137	38,7	170	121,0	235	709,0
125	24,3	138	40,2	175	142,0		
126	25,3	139	41,8	180	165,7		

In der folgenden Tabelle 19 vergleichen wir die Zahlen für p-Nitrotoluol und m-Toluidin mit den für beide Stoffe von Tönnies erhaltenen Werten.

Tabelle 19.

Druck	m-Toluidin. Siedepunkt Arndt	m-Toluidin. Siedepunkt Tönnies	m-Toluidin. Diff.	p-Nitrotoluol. Siedepunkt Arndt	p-Nitrotoluol. Siedepunkt Tönnies	p-Nitrotoluol. Diff.
mm	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
15	91,1	92,7	1,6	113,9	115,5	1,6
16	92,4	94,0	1,6	115,3	116,9	1,6
17	93,7	95,2	1,5	116,6	118,3	1,7
18	94,9	96,3	1,4	117,8	119,5	1,7
19	96,1	97,4	1,3	119,1	120,7	1,6
20	97,2	98,5	1,3	120,3	121,9	1,6
21	98,3	99,4	1,1	121,4	123,0	1,6
22	99,3	100,4	1,1	122,5	124,1	1,6
23	100,3	101,3	1,0	123,6	125,1	1,5
24	101,3	102,2	0,9	124,6	126,1	1,5
25	102,2	103,1	0,9	125,7	127,1	1,4
26	103,1	103,9	0,8	126,7	128,0	1,3
27	104,0	104,8	0,8	127,7	128,9	1,2
28	104,8	105,6	0,8	128,7	129,8	1,1
29	105,7	106,4	0,7	129,6	130,7	1,1
30	106,4	107,1	0,7	130,4	131,5	1,1
31				131,3	132,3	1,0
32				132,1	133,1	1,0
33				132,9	133,8	0,9
34				133,7	134,6	0,9
35				134,4	135,4	1,0
36				135,1	136,0	0,9
37				135,8	136,7	0,9
38				136,5	137,3	0,8
39				137,2	138,0	0,8
40				137,9	138,6	0,7
41				138,5	139,3	0,8
42				139,1	139,8	0,7
43				139,8	140,5	0,7
44				140,4	141,1	0,7
45				141,0	141,7	0,7

Um definitiv zu entscheiden, welcher von beiden Zahlenreihen das grössere Vertrauen zu schenken ist, wird eine dritte Serie von Beobachtungen angestellt werden.

Choraniline.

$C_6H_4ClNH_2$

Die beiden Chloraniline, deren Bearbeitung wir in dem folgenden beschreiben wollen, wurden gewählt, weil sie, obwohl isomer, gerade so wie die von Tönnies untersuchten Dimethyltoluidine und Nitrotoluole, wesentlich verschiedene Siedepunkte bei 760 mm aufwiesen. Die Nitrotoluole sieden nämlich bei Atmosphärendruck um 17° C. verschieden, die Dimethyltoluidine um 25° und die Chloraniline, zwischen beiden liegend, zeigen eine Abweichung des Siedepunkts um 20° C.

Die Festlegung der Kurven der beiden Chloraniline bot insofern Schwierigkeiten, als sich bei längerem Kochen die o-Verbindung weniger, die m-Verbindung mehr zu zersetzen begann. Daraus ergiebt sich natürlich, dass auch die Siedekurven an einer gewissen Unsicherheit leiden, die zwar für das Gesamtergebnis nicht von Bedeutung ist, jedoch den absoluten Wert der numerischen Resultate ein wenig beinträchtigen dürfte.

Diese teilweise Zersetzung erklärt es vielleicht auch, dass in diesem Falle die aus der Kurve abgelesenen Siedepunkte bei 760 mm mit den aus Kahlbaum's Tabelle berechneten über Erwarten wenig übereinstimmend und sogar niedriger gefunden wurden.

o-Chloranilin.

Von 100 ccm des von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Produktes gingen bei 738,9 mm korr. über:

10	ccm	bei	208,6° C.
20	„	„	208,7° „
30	„	„	208,8° „
40	„	„	208,9° „
50	„	„	209,0° „
60	„	„	209,2° „
70	„	„	209,5° „
75	„	„	209,6° „

Daraus ergiebt sich ein mittlerer Siedepunkt von 209,0° bei 738,9 mm korr. und mit Kahlbaums Korrektion 209,8° bei 760 mm.

Nach der Vakuumdestillation gingen über von 80 ccm bei 746,2 mm red.

10	ccm	bei	208,7° C.
20	„	„	208,8° „
30	„	„	208,9° „
40	„	„	209,0° „
50	„	„	209,1° „
60	„	„	209,3° „
70	„	„	209,8° „

Daraus ergiebt sich, nach Kahlbaum korrigiert, ein mittlerer Siedepunkt von 209,6° bei 760 mm.

Aus der Kurve wurde abgelesen: 208,8° C.

Es ist von Kahlbaum und seinen Schülern hinlänglich oft darauf hingewiesen worden, dass sich mit Hülfe der Kahlbaum'schen Tabelle keine ganz exakte Berechnung des Siedepunktes ausführen lässt. Wenn wir dieselbe dennoch vorgenommen haben, so geschah das, weil sie uns — und darauf kommt es allein an — gestattet, die beiden Produkte vor und nach der Destillation im Vakuum auf ihren Siedepunkt

hin miteinander zu vergleichen und daraus zu ersehen, ob und in welchem Grade der Zweck der Reinigung erreicht wurde.

Wir untersuchten also ein o-Chloranilin vom

$$\text{Sdp.}\ \begin{matrix}0^0\\760\ \text{mm}\end{matrix} = 208{,}8^0\ \text{C.}$$

Von anderen Angaben finden wir nur eine, die von Beilstein und Kurbatow[1]) 207° korr.

[1]) Deutsch chem. Ges. Ber., Bd. 7, 1874, pag. 488 und 1395.

Tabelle 20 giebt sämtliche Beobachtungen am o-Chloranilin nach der Höhe des Druckes geordnet, wie sie zur Konstruktion der Siedekurven benutzt wurden.

Tabelle 20.

o-Chloranilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
2,3	61,3	8,6	81,6	14,3	92,2	23,0	102,2
2,3	61,6	8,8	81,7	14,3	92,6	23,0	102,4
2,5	63,6	9,2	83,7	14,5	91,6	23,8	103,1
2,6	62,5	9,3	83,1	14,7	92,1	23,8	103,3
2,8	63,4	9,3	83,1	14,9	93,1	24,2	103,5
3,2	64,4	9,4	83,0	15,0	93,6	25,1	104,2
3,6	66,2	9,6	84,0	15,2	93,7	25,1	104,3
4,0	69,5	9,7	84,7	15,4	93,5	25,3	104,5
4,1	69,2	9,8	84,5	15,5	93,4	25,7	104,8
4,3	69,5	9,9	85,5	15,7	93,9	25,8	105,1
4,7	71,0	10,3	84,9	16,0	94,6	26,3	105,4
4,7	71,8	10,3	85,4	16,4	94,6	26,7	105,8
4,8	71,3	10,7	86,8	16,7	95,1	26,8	106,0
5,2	72,6	10,9	86,5	17,5	95,9	27,5	106,3
5,4	72,3	11,1	86,6	17,6	96,1	28,1	106,8
5,7	73,7	11,5	87,8	17,9	96,7	28,1	106,9
5,7	73,7	11,7	88,1	18,5	97,1	28,5	107,1
5,7	73,7	11,8	88,4	18,5	97,3	28,9	107,6
6,0	74,8	12,0	88,3	18,7	97,3	29,2	107,9
6,3	75,8	12,7	90,5	19,3	98,3	29,8	108,0
6,8	77,1	12,8	90,1	19,6	98,8	30,2	108,7
7,1	78,1	12,8	90,6	19,7	98,9	30,7	108,8
7,2	78,3	12,9	90,1	20,3	99,5	31,0	109,1
7,3	78,1	13,1	90,0	20,8	100,2	31,0	109,5
7,4	78,5	13,8	91,5	20,9	100,3	31,5	109,6
7,6	79,5	14,0	91,9	21,6	100,7	32,4	110,0
7,6	79,6	14,0	91,9	21,6	100,9	32,4	110,2
8,1	80,9	14,1	91,9	22,2	101,4	33,4	110,8
8,6	81,4	14,3	91,7	22,5	101,7	33,5	110,9

Tabelle 20 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
34,0	111,3	50,7	121,0	130,3	146,9	439,4	187,4
34,5	111,6	50,7	121,0	135,0	148,0	451,0	188,1
35,1	112,0	51,5	121,4	140,4	149,2	464,2	189,4
36,2	112,7	52,6	121,9	146,0	150,4	475,9	190,0
36,4	112,6	53,2	122,4	149,5	151,0	485,4	191,2
37,0	113,2	55,0	123,1	162,6	153,4	498,9	191,7
37,2	113,3	58,1	124,5	171,1	155,1	511,6	193,2
37,7	113,8	60,0	125,4	175,3	155,8	528,9	194,4
38,3	114,2	63,0	126,7	187,0	157,8	536,6	195,0
38,6	114,4	65,8	127,7	195,1	159,2	552,2	196,0
39,6	115,0	67,4	128,5	200,2	159,8	562,3	196,8
40,3	115,4	70,4	129,6	208,8	161,5	575,7	197,6
40,7	115,6	72,3	130,4	225,5	163,9	587,8	198,6
41,4	116,0	75,5	131,5	236,8	165,6	601,1	199,3
41,9	116,3	77,7	132,4	251,3	167,5	608,6	199,6
42,4	116,5	78,6	132,4	264,7	169,4	627,0	201,0
43,0	116,9	80,2	133,2	276,6	170,7	637,7	201,2
43,4	117,2	82,8	134,0	290,0	172,4	652,2	202,6
44,0	117,5	85,7	135,0	300,5	173,4	669,8	203,7
44,5	117,8	85,8	134,9	314,1	175,2	676,0	204,0
45,0	118,1	90,0	136,4	324,8	176,0	693,9	205,2
45,4	118,4	95,1	137,8	325,1	176,2	700,5	205,4
46,0	118,7	95,8	138,0	335,1	177,6	708,1	205,9
46,6	119,0	100,1	139,3	350,8	178,7	725,9	206,9
47,1	119,3	106,1	141,0	362,3	180,2	743,2	208,0
48,0	119,6	110,6	142,0	381,7	181,7	749,5	208,2
48,5	119,9	115,3	143,4	391,4	183,0	753,2	208,4
49,1	120,1	120,1	144,5	401,6	183,8	753,8	208,4
49,6	120,4	120,4	144,6	417,3	185,3		
50,0	120,6	125,2	145,8	425,6	186,0		

Die folgenden Tabellen 21 und 22 bringen die Werte, welche von der aus den soeben angeführten Zahlen konstruirten Kurve abgelesen wurden.

Tabelle 21.

Dampfspannkraft des o-Chloranilin, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
2	60,3	20	99,2	41	115,8	140	149,2
2,5	62,0	21	100,2	42	116,4	150	151,2
3	64,4	22	101,3	43	117,0	160	153,2
3,5	66,6	23	102,3	44	117,5	170	155,1
4	68,6	24	103,3	45	118,1	180	156,8
4,5	70,5	25	104,2	46	118,6	190	158,3
5	72,3	26	105,1	47	119,1	200	160,0
6	75,2	27	105,9	48	119,7	250	167,2
7	77,9	28	106,8	49	120,2	300	173,6
8	80,4	29	107,6	50	120,7	350	179,0
9	82,7	30	108,4	55	123,1	400	183,7
10	84,8	31	109,1	60	125,4	450	188,2
11	86,5	32	109,9	70	129,6	500	192,0
12	88,3	33	110,6	75	131,4	550	195,7
13	89,9	34	111,3	80	133,2	600	199,4
14	91,4	35	112,0	90	136,4	650	202,5
15	92,9	36	112,7	100	139,5	700	205,5
16	94,3	37	113,3	105	140,6	760	208,8
17	95,7	38	114,0	110	142,0		
18	96,8	39	114,6	120	144,6		
19	98,0	40	115,2	130	146,8		

Tabelle 22.

Kochpunkte des o-Chloranilin, nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
60	1,9	86	10,6	104	24,8	130	71,5
65	3,1	87	11,1	105	25,9	135	85,8
70	4,5	88	11,7	106	27,1	140	102,8
71	4,8	89	12,3	107	28,3	145	121,9
72	5,1	90	12,9	108	29,6	150	144,2
73	5,4	91	13,5	109	30,9	155	170,4
74	5,7	92	14,2	110	32,2	160	199,9
75	6,1	93	14,9	111	33,6	165	233,8
76	6,5	94	15,7	112	35,0	170	270,7
77	6,8	95	16,5	113	36,5	175	312,2
78	7,2	96	17,3	114	38,0	180	359,8
79	7,6	97	18,1	115	39,7	185	414,5
80	8,0	98	19,0	116	41,4	190	472,8
81	8,4	99	19,9	117	43,1	195	539,5
82	8,8	100	20,8	118	44,9	200	610,4
83	9,2	101	21,7	119	46,8	205	690,8
84	9,8	102	22,7	120	48,7		
85	10,1	103	23,7	125	59,1		

Anderweitige Beobachtungen liegen für das o-Chloranilin nicht vor.

m-Chloranilin.

Das von C. A. F. Kahlbaum bezogene Präparat ergab folgenden Siedepunkt bei 747,7 mm korr.

Von 125 ccm gingen über:

10	ccm	bei	228,4° C.
20	„	„	228,7° „
30	„	„	228,9° „
40	„	„	229,0° „
50	„	„	229,0° „
60	„	„	229,1° „
70	„	„	229,1° „
80	„	„	229,2° „
90	„	„	229,2° „
100	„	„	229,2° „

Daraus erfolgt ein mittlerer Siedepunkt bei 747,7 mm von 229,0° und nach Kahlbaum berechnet bei 760 mm von 229,5° C.

Wie schon gesagt, zersetzte sich die m-Verbindung bei längerem Kochen in erheblichem Masse, so dass es nicht möglich war, mit der gleichen Portion die ganze Bestimmungsreihe durchzuführen; es wurde deshalb an neubezogenem Materiale eine neue Serie von Beobachtungen gemacht und die so erhaltenen Zahlen der endgiltig konstruirten Kurve zu Grunde gelegt.

Diese zweite Portion, so wie die erste durch Destillation im Vakuum gereinigt, ergab nach der Vakuumdestillation folgenden Siedepunkt:

Von 90 ccm gingen über unter 729,9 mm korr. Druck:

10	ccm	bei	227,9° C.
20	„	„	228,1° „
30	„	„	228,2° „
40	„	„	228,2° „
50	„	„	228,3° „

60 ccm bei 228,3° C.
70 „ „ 228,3° „
80 „ „ 228,4° „

Daraus folgt ein mittlerer Siedepunkt von 228,2° C. bei 729,9 mm korr., welchem nach Kahlbaum's Tabelle ein Siedepunkt von 229,3° C. bei 760 mm entspricht.

Da, wie man sieht, die Siedepunkte beider Portionen hinlänglich übereinstimmen, so darf angenommen werden, dass wir es mit identischem Materiale zu thun hatten.

Aus der Kurve wurde abgelesen bei 760 mm 228,5°, so dass also ein m-Chloranilin vom

$$\text{Sdp.}\ {}^{0\,°}_{760\ \text{mm}} = 228{,}5°\ \text{C.}$$

untersucht wurde.

Beilstein und Kurbatow[1]) fanden 230° korr.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 7, 1874, pag. 1399.

Tabelle 23 bringt sämtliche Beobachtungen an beiden Präparaten nach der Grösse des Druckes geordnet.

Tabelle 23.

m-Chloranilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
2,2	75,0	7,1	95,2	13,0	107,0	22,8	120,1
2,2	75,0	7,2	96,5	13,3	107,9	23,1	120,2
2,3	77,6	7,3	95,7	13,4	108,0	23,9	121,1
2,4	77,7	7,5	97,1	13,4	108,1	24,2	120,7
2,5	78,6	7,8	97,2	13,5	107,4	24,2	121,3
2,5	78,6	8,0	97,8	13,8	108,4	25,2	122,1
2,6	79,1	8,2	98,5	14,4	109,4	25,5	122,5
2,7	80,2	8,8	99,8	14,4	109,4	26,3	123,1
2,7	80,4	8,9	99,1	14,6	109,8	26,3	123,2
2,8	80,6	9,0	99,8	14,7	109,7	27,5	124,1
3,2	81,7	9,1	98,8	14,7	110,2	27,9	124,3
3,2	82,2	9,3	99,4	15,3	110,8	28,3	124,6
3,3	82,6	9,3	100,7	15,6	111,2	28,3	124,8
3,4	82,7	9,8	101,0	15,6	111,4	28,5	125,0
3,5	84,2	10,0	101,2	16,0	112,2	29,1	125,5
3,6	85,6	10,0	102,0	16,2	112,0	29,1	125,5
3,8	86,4	10,2	102,0	16,5	112,5	29,5	125,8
3,9	85,9	10,4	102,0	16,5	112,5	30,3	126,5
4,2	87,0	10,5	102,4	16,6	112,8	30,4	126,5
4,3	88,2	10,5	102,6	17,0	113,1	30,6	126,7
4,5	87,4	10,5	102,6	17,5	113,8	30,6	126,7
4,7	88,4	10,5	103,0	17,7	114,1	30,7	126,7
4,8	89,0	10,9	103,8	17,7	114,2	31,4	127,3
5,1	89,4	11,3	104,0	18,5	115,1	31,8	127,5
5,5	91,2	11,3	104,4	18,6	115,0	32,6	128,2
5,6	90,8	11,4	104,1	19,4	116,2	32,8	128,4
5,7	92,4	11,6	104,3	19,7	116,3	33,5	129,3
6,1	94,0	11,6	105,4	20,2	117,2	33,6	128,8
6,4	94,2	12,0	105,7	20,4	117,2	34,2	129,4
6,5	93,5	12,4	106,4	20,6	117,5	34,9	129,8
6,7	94,2	12,5	105,8	21,4	118,1	35,2	130,1
6,8	94,8	12,5	106,0	21,7	118,8	35,8	130,5
7,0	96,2	12,5	106,5	22,2	119,1	35,8	130,5

Tabelle 23 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
36,2	130,8	62,8	144,9	301,0	193,4	590,0	218,4
37,0	131,1	65,1	146,0	309,6	194,5	599,1	218,5
37,2	131,5	67,1	146,7	312,4	194,2	599,6	219,1
37,8	131,8	69,8	147,9	325,9	196,0	610,2	219,8
38,0	132,1	72,6	148,8	337,4	196,8	611,8	219,6
38,8	132,5	74,6	149,7	343,2	198,1	615,5	220,2
39,0	132,7	75,8	150,2	351,8	198,7	619,3	220,4
39,4	132,9	76,7	150,4	364,0	199,7	624,1	220,1
40,1	133,3	81,1	152,1	364,2	200,3	630,2	221,1
40,6	133,5	84,9	153,3	371,1	200,9	634,7	221,1
41,3	133,9	88,7	154,4	379,9	201,7	639,8	221,6
41,8	134,3	90,4	155,2	387,7	201,9	649,1	221,5
42,4	134,6	93,9	156,1	402,0	203,9	650,4	222,2
42,9	134,9	100,1	157,8	410,4	204,6	659,7	222,6
43,4	135,3	101,0	158,4	411,8	204,9	660,3	222,9
43,7	135,5	104,2	158,9	414,2	204,5	670,7	223,5
43,8	135,4	110,3	161,0	425,4	205,9	674,1	223,0
44,4	135,9	114,4	161,9	436,9	206,4	680,1	224,1
44,7	136,1	120,8	163,7	450,6	208,0	681,8	224,0
45,5	136,6	126,7	165,0	453,6	208,1	690,0	224,7
46,2	136,9	135,9	167,2	463,8	208,6	695,5	224,9
46,6	137,2	141,7	168,4	476,0	210,2	699,1	224,4
47,3	137,5	150,9	170,5	482,7	210,4	700,5	225,3
47,7	137,7	164,6	173,1	487,7	210,9	710,5	225,9
48,3	138,0	175,1	175,4	497,4	211,5	711,6	225,6
48,9	138,4	189,7	177,5	504,2	212,4	720,8	226,5
49,4	138,6	200,6	179,6	512,0	212,9	724,2	225,8
49,8	139,0	212,3	181,1	524,4	213,4	729,3	226,9
50,3	139,0	226,3	183,4	534,2	214,7	734,3	227,3
50,5	139,1	237,4	185,0	538,2	214,7	735,7	227,4
51,6	139,6	250,5	186,7	548,6	215,1	737,4	228,0
52,9	140,5	262,5	188,2	550,2	215,8	737,5	227,2
54,0	140,7	270,4	189,6	562,2	216,3	742,8	227,8
54,6	141,3	275,4	189,8	569,8	217,0	743,4	226,8
58,7	143,1	280,3	191,2	575,1	216,9		
59,2	143,5	287,5	191,3	579,7	217,8		
61,3	144,2	300,7	193,0	586,9	218,0		

In den Tabellen 24 und 25 werden die aus der Kurve abgelesenen Dampfspannkräfte und Kochpunkte des m-Choranilin gegeben.

Tabelle 24.

Dampfspannkraft des m-Chloranilin, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
2,5	79,1	18	114,4	36	130,5	70	148,0
3	81,7	19	115,6	37	131,2	75	149,9
3,5	84,0	20	116,8	38	131,9	100	158,0
4	86,1	21	117,9	39	132,6	150	170,2
4,5	88,0	22	119,0	40	133,2	200	179,5
5	89,8	23	120,0	41	133,8	250	186,7
6	92,7	24	121,0	42	134,4	300	193,1
7	95,4	25	122,0	43	135,0	350	198,5
8	97,9	26	122,9	44	135,6	400	203,5
9	100,0	27	123,8	45	136,2	450	207,8
10	102,0	28	124,6	46	136,8	500	211,9
11	104,0	29	125,4	47	137,3	550	215,7
12	105,7	30	126,2	48	137,8	600	219,0
13	107,4	31	127,0	49	138,3	650	222,2
14	108,9	32	127,7	50	138,8	700	225,2
15	110,4	33	128,4	55	141,5	760	228,5
16	111,8	34	129,1	60	143,9		
17	113,2	35	129,8	65	146,0		

Tabelle 25.

Kochpunkte des m-Chloranilin, nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
80	2,7	112	16,2	128	32,4	160	106,9
85	3,7	113	16,9	129	33,8	165	126,3
90	5,0	114	17,7	130	35,2	170	149,2
95	6,8	115	18,5	131	36,7	175	174,5
100	8,9	116	19,3	132	38,2	180	203,5
101	9,4	117	20,1	133	39,7	185	237,5
102	9,9	118	21,0	134	41,3	190	274,9
103	10,5	119	22,0	135	43,0	195	316,4
104	11,1	120	23,0	136	44,7	200	365,0
105	11,6	121	24,0	137	46,5	205	416,0
106	12,2	122	25,1	138	48,4	210	477,7
107	12,8	123	26,2	139	50,3	215	540,6
108	13,5	124	27,3	140	52,3	220	615,2
109	14,2	125	28,5	145	62,6	225	695,0
110	14,8	126	29,8	150	75,3		
111	15,5	127	31,1	155	89,9		

Weitere Beobachtungen stehen uns für das m-Chloranilin nicht zu Gebote, so dass es nur noch übrig bleibt, in der folgenden Tabelle 26 die beiden untersuchten Chloraniline mit einander auf den Gang der Siedekurven zu vergleichen.

Tabelle 26.

o- und m-Chloranilin.

Druck	o-Chlor-anilin	m-Chlor-anilin	Diff.	Druck	o-Chlor-anilin	m-Chlor-anilin	Diff.
mm	° C.	° C.	° C.	mm	° C.	° C.	° C.
3	64,4	81,7	17,3	34	111,3	129,1	17,8
4	68,6	86,1	17,5	35	112,0	129,8	17,8
5	72,3	89,8	17,5	36	112,7	130,5	17,8
6	75,2	92,7	17,5	37	113,3	131,2	17,9
7	77,9	95,4	17,5	38	114,0	131,9	17,9
8	80,4	97,9	17,5	39	114,6	132,6	18,0
9	82,7	100,0	17,3	40	115,2	133,2	18,0
10	84,8	102,0	17,2	41	115,8	133,8	18,0
11	86,5	104,0	17,5	42	116,4	134,4	18,0
12	88,3	105,7	17,4	43	117,0	135,0	18,0
13	89,9	107,4	17,5	44	117,5	135,6	18,1
14	91,4	108,9	17,5	45	118,1	136,2	18,1
15	92,9	110,4	17,5	46	118,6	136,8	18,2
16	94,3	111,8	17,5	47	119,1	137,3	18,2
17	95,7	113,2	17,5	48	119,7	137,8	18,1
18	96,8	114,4	17,6	49	120,2	138,3	18,1
19	98,0	115,6	17,6	50	120,7	138,8	18,1
20	99,2	116,8	17,6	75	131,4	149,9	18,5
21	100,2	117,9	17,7	100	139,5	158,0	18,5
22	101,3	119,0	17,7	150	151,2	170,2	19,0
23	102,3	120,0	17,7	200	160,0	179,5	19,5
24	103,3	121,0	17,7	250	167,2	186,7	19,5
25	104,2	122,0	17,8	300	173,6	193,1	19,5
26	105,1	122,9	17,8	350	179,0	198,5	19,5
27	105,9	123,8	17,9	400	183,7	203,5	19,8
28	106,8	124,6	17,8	450	188,2	207,8	19,6
29	107,6	125,4	17,8	500	192,0	211,9	19,9
30	108,4	126,2	17,8	550	195,7	215,7	20,0
31	109,1	127,0	17,9	600	199,4	219,0	19,6
32	109,9	127,7	17,8	650	202,5	222,2	19,7
33	110,6	128,4	17,8	760	208,8	228,5	19,7

Wie aus der Tabelle 26 ersichtlich, verlaufen die Siedekurven der beiden untersuchten Chloraniline nicht parallel; wenn auch nicht um einen grossen Betrag, so nähern sich doch die Kurven um einen solchen, der ausserhalb der Fehlergrenzen liegt. Obwohl für den oberen Teil der Kurve, d. h. von 300 mm Druck aufwärts die Bewegung der Differenz keine ganz regelmässige mehr ist, so wird dadurch an dem Gesamtresultate nichts geändert und wir dürfen wohl als mit Sicherheit festgestellt betrachten, dass für diese Isomeren ebensowenig wie für die beiden Dimethyltoluidine, Nitrotoluole und auch die Dibrompropane die Regel vom Parallelismus der Siedekurven isomerer Stoffe Geltung hat.

a-Chlor- und a-Bromnaphtalin.

Die beiden Naphtalinderivate wurden gewählt, um den Einfluss zweier Benzolkerne, nachdem der eines einzelnen nachgewiesen worden war, auf die Siedekonstante und die Molekulardispersion im besonderen zu studieren.

Beide Derivate standen uns nicht vollkommen rein zu Gebote; jedoch gelang es, wie im einzelnen noch angegeben werden wird, für beide dieselbe Reinigungsmethode mit sehr gutem Erfolge anzuwenden. Beide Präparate zeigten, Dank ihrer Reinheit, trotz des hohen Siedepunktes, bis zum Schlusse der Untersuchung kaum Spuren von Zersetzung.

a-Chlornaphtalin.

Die von C. A. F. Kahlbaum bezogene Substanz siedete zwischen 249° und 260°, und zwar ging zuerst eine weisse Masse von krystallinischem Gefüge über, die nach Aussehen, Geruch und vorläufig bestimmtem Schmelzpunkt auf Naphtalin schliessen liess. Es gelang durch längeres Behandeln bei 57 – 59° und etwa 0,5 mm Druck diese Krystallmasse vollständig abzudunsten. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol und darauf durch Sublimation gereinigt und durch den Schmelzpunkt 79,2° C. als Naphtalin identifiziert.

Von dem durch Destillation im Vakuum weiter gereinigten a-Chlornaphtalin gingen nunmehr von 75 ccm über bei 738,1 mm korr.:

10	ccm	bei	258,3° C.
20	„	„	258,3° „
30	„	„	258,3° „
40	„	„	258,4° „
50	„	„	258,4° „
60	„	„	258,4° „
65	„	„	258,4° „

sodass nun die Substanz innerhalb 0,1° C. siedete und sich demnach als sehr rein erwies.

Man ersieht aus diesen Zahlen, ein wie ausgezeichnetes Reinigungsmittel die Destillation bei sehr tiefen Drucken in gewissen Fällen bietet.

Aus den obigen Werten ergiebt sich nach Kahlbaums Tabelle bei 760 mm ein Siedepunkt von 259,2° C. Aus der Kurve wurde abgelesen

$$\text{Sdp.}\ \begin{matrix}0^0\\760\ \text{mm}\end{matrix} = 259{,}3^0\ \text{C.}$$

Die Angaben über den Siedepunkt des a-Chlornaphtalin weichen ausserordentlich von einander ab.

Carnelley[1]) bringt Siedepunkte zwischen 250° (Faust und Saame[2]) und 293° Widmann[3]). Zwischen diesen Extremen liegt Atterberg[4]) 254°—255° C.
und Carius[5]) . 260°.

---

[1]) Melting and boiling point Tables, vol. 1, pag. 108.
[2]) Liebig Annal., Bd. 160, 1871, pag. 68.
[3]) Bull. Soc. chim., Serie 2, Bd. 28, 1877, pag. 509.
[4]) Deutsch chem. Ges. Ber., Bd. 9, 1876, pag. 317.
[5]) Liebig Annal., Bd. 114, 1860, pag. 146.

In Tabelle 27 lassen wir sämtliche Beobachtungen nach der Grösse des Druckes geordnet folgen.

Tabelle 27.

a-Chlornaphtalin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
0,5	75,4	4,5	102,5	10,7	119,2	16,8	130,9
0,8	78,4	4,7	103,0	10,7	119,5	17,0	130,7
0,8	79,0	4,9	104,2	10,9	121,1	17,8	131,5
0,9	76,6	5,2	105,2	11,1	120,1	17,8	131,8
1,0	78,0	5,3	105,4	11,1	120,3	17,9	132,0
1,1	80,6	5,6	106,9	11,4	120,6	18,0	132,1
1,2	83,6	5,7	107,2	11,5	122,1	18,6	132,9
1,3	82,8	5,9	107,9	11,8	121,4	18,8	133,3
1,3	83,2	6,0	108,4	11,9	121,5	19,0	133,4
1,3	83,2	6,3	109,2	12,1	122,3	19,6	133,9
1,3	84,6	6,6	110,0	12,2	122,7	19,7	134,3
1,6	86,0	6,8	110,6	12,2	123,5	19,8	134,7
1,7	88,4	7,0	111,3	12,4	123,7	20,2	135,1
1,9	86,4	7,3	112,5	13,0	123,9	20,3	134,9
1,9	88,0	7,6	113,1	13,0	124,9	20,8	136,0
2,0	89,6	7,7	113,3	13,3	124,5	21,0	135,8
2,1	88,7	8,1	114,3	13,5	125,7	21,1	135,9
2,3	89,9	8,5	115,1	13,6	125,1	21,7	136,7
2,5	91,6	8,7	116,2	14,2	126,4	21,9	136,9
2,6	92,2	8,8	116,2	14,3	126,7	21,9	137,5
2,6	93,0	9,0	116,4	14,5	126,5	22,2	137,3
2,7	93,4	9,0	116,8	14,7	127,6	22,7	137,9
2,8	93,8	9,2	116,7	15,0	127,3	23,0	138,3
2,9	95,4	9,5	117,8	15,4	128,5	23,7	138,9
3,1	95,7	9,6	116,5	15,6	128,5	23,8	139,1
3,5	98,6	9,7	117,3	15,9	129,6	24,0	139,3
3,7	99,6	9,8	118,7	16,0	129,7	24,7	139,9
3,9	99,9	9,9	117,3	16,1	129,2	25,0	140,3
3,9	100,2	10,2	118,5	16,6	129,5	25,7	141,0
4,1	102,6	10,3	119,2	16,7	130,4	25,8	140,9

Tabelle 27 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
26,0	141,3	39,3	152,6	73,0	170,4	193,1	203,0
26,2	141,7	40,1	152,9	74,7	171,2	200,1	203,3
26,6	141,9	40,2	153,0	78,1	172,5	200,9	204,3
26,9	142,1	40,5	153,3	79,8	173,3	205,5	205,2
27,1	142,4	41,1	153,7	84,4	175,1	212,2	205,7
27,7	142,9	41,6	154,1	84,5	174,9	221,0	207,9
27,8	143,3	42,1	154,3	88,6	176,5	222,5	208,1
28,2	143,4	42,7	154,8	89,6	176,9	224,3	207,9
28,8	143,9	43,1	155,0	94,6	178,5	228,2	208,5
29,0	144,4	43,8	155,5	99,1	180,3	237,6	209,9
29,3	144,4	44,1	155,8	99,5	180,3	248,2	211,8
30,0	144,9	44,3	155,7	101,8	181,1	262,8	213,2
30,3	145,5	44,7	156,1	104,4	181,7	275,0	215,8
30,7	145,5	45,5	156,5	109,3	183,5	288,3	217,8
31,2	146,3	45,5	156,5	114,2	184,6	298,9	219,2
31,5	146,3	45,8	156,8	114,7	185,1	312,7	220,6
32,3	146,9	46,2	157,1	119,1	186,1	324,2	222,1
32,4	146,8	46,9	157,5	124,2	187,4	338,5	223,8
32,4	147,3	47,4	157,7	124,9	188,1	349,7	225,3
33,2	147,9	48,1	158,1	128,7	189,0	363,0	226,5
33,4	148,1	48,5	158,4	129,1	188,8	374,3	228,0
34,0	148,5	48,7	158,5	131,4	189,7	387,8	229,2
34,4	148,9	49,0	158,8	134,1	190,0	398,5	230,6
34,5	148,9	49,9	159,2	139,5	191,2	414,9	232,2
35,0	149,3	50,4	159,5	144,1	192,8	426,5	233,7
35,4	149,7	52,3	160,5	148,9	194,0	440,6	234,5
36,1	150,0	52,8	160,8	149,7	193,5	448,8	235,5
36,4	150,4	54,1	161,6	157,4	195,9	464,6	236,9
37,2	150,8	57,5	163,3	160,8	196,5	474,4	237,8
37,3	150,8	60,0	164,5	162,6	196,4	491,9	239,6
37,5	151,2	62,1	165,7	174,7	199,5	497,6	240,6
38,0	151,4	64,9	166,9	175,4	199,1	514,0	241,2
38,0	151,7	68,1	168,4	178,8	200,3	523,7	242,8
38,4	151,9	70,1	169,3	182,5	200,8	539,6	243,6
39,2	152,3	71,9	170,1	186,7	201,1	549,4	244,8

Tabelle 27 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
562,5	245,8	623,4	250,4	692,7	254,8	729,1	257,6
573,6	246,6	634,9	251,1	698,4	255,3	737,9	257,9
586,9	247,6	642,6	251,8	712,2	256,2		
598,4	248,5	663,3	253,0	724,2	257,0		
612,0	249,4	673,2	253,7	728,8	257,7		

Die aus der mit diesen Zahlen konstruierten Siedekurve abgelesenen Spannkräfte und Kochpunkte folgen in den Tabellen 28 und 29.

Tabelle 28.

Dampfspannkraft des a-Chlornaphtalin, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
1	80,6	15	127,8	33	147,7	55	162,0
1,5	85,3	16	129,3	34	148,6	60	164,6
2	89,1	17	130,8	35	149,4	65	167,0
2,5	92,4	18	132,1	36	150,1	70	169,3
3	95,4	19	133,4	37	150,9	75	171,4
3,5	98,0	20	134,7	38	151,6	100	180,4
4	100,5	21	135,9	39	152,3	150	194,2
4,5	102,7	22	137,0	40	153,0	200	204,2
5	104,8	23	138,2	41	153,7	250	212,1
6	108,4	24	139,2	42	154,3	300	218,3
7	111,4	25	140,3	43	155,0	350	225,0
8	114,0	26	141,3	44	155,6	400	230,8
9	116,4	27	142,3	45	156,3	450	235,7
10	118,6	28	143,3	46	156,9	500	240,5
11	120,6	29	144,2	47	157,5	550	244,9
12	122,5	30	145,1	48	158,1	600	248,6
13	124,4	31	146,0	49	158,7	650	252,3
14	126,2	32	146,9	50	159,3	700	255,5
						760	259,3

Tabelle 29.

Kochpunkte des a-Chlornaphtalin, nach ° C geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
80	1,0	123	12,3	142	26,7	165	608
85	1,5	124	12,8	143	27,7	170	718
90	2,1	125	13,3	144	28,8	175	845
95	2,9	126	13,9	145	29,9	180	987
100	3,9	127	14,5	146	31,0	185	1147
105	5,1	128	15,1	147	32,1	190	1332
110	6,5	129	15,8	148	33,3	195	1536
111	6,8	130	16,5	149	34,5	200	1774
112	7,2	131	17,2	150	35,8	205	2048
113	7,6	132	17,9	151	37,2	210	2360
114	8,0	133	18,7	152	38,6	215	2710
115	8,4	134	19,5	153	40,0	220	3095
116	8,8	135	20,3	154	41,5	225	3498
117	9,3	136	21,1	155	43,0	230	3932
118	9,8	137	22,0	156	44,6	235	4430
119	10,3	138	22,9	157	46,2	240	4990
120	10,8	139	23,8	158	47,8	245	5505
121	11,3	140	24,7	159	49,5	250	6185
122	11,8	141	25,7	160	51,3	255	6915

Anderweitige Bestimmungen der Tension des a-Chlornaphtalin sind nicht vorhanden.

a-Bromnaphtalin.

Das Material wurde uns von C. A. F. Kahlbaum als nicht rein zugesandt. Da eine ausreichende Menge Substanz vorhanden war, schritten wir zunächst zu einer systematischen Fraktionierung. Der beste Teil des mehrfach fraktionierten Destillates wurde durch Ausfrierenlassen in einer Kältemischung weiter gereinigt. — Um den Stoff zur Krystallisation zu bringen, gebrauchten wir den empfehlenswerten Kunstgriff, dass wir eine geringe Menge der Substanz in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure bis auf etwa —90° C. abkühlten und die sofort erstarrte Substanz in die auf etwa -20° abgekühlte Hauptmasse eintrugen: Die ganze Masse erstarrte alsbald in kleinen, warzenförmig angeordneten, farblosen Nadeln. — Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden dann noch durch Abdunsten bei weniger als 0,5 mm Druck und 60° 68° C. von kleinen Mengen Naphtalin befreit und schliesslich im Vakuum fraktioniert.

Während das ursprüngliche Produkt zwischen 270° und 282 überging, zeigte das so sorgfältig gereinigte Präparat folgenden Siedepunkt: Von 130 ccm gingen über unter 740,1 mm korr.:

		10	ccm bei	279,5° C.
		15	„ „	279,6° „
		20	„ „	279,6° „
		30	„ „	279,6° „
40	110	„	„	279,6° „

Die ersten 15 ccm wurden als Vorlauf gesondert aufgefangen. Unter Benutzung der von Kahlbaum angegebenen Korrektion folgt aus diesen Zahlen als Siedepunkt bei 760 mm 280,4° C.

Die Ablesung aus der Kurve ergab

$$\text{Sdp.}\ {}^{0\,°}_{760\ \text{mm}} = 281{,}1° \text{ C.}$$

Die Abweichung kann nicht verwundern, da die

Kurve des a-Bromnaphtalin erheblich steiler verläuft als diejenigen, aus denen Kahlbaum seine Tabelle ableiten konnte, und von allen von uns untersuchten Substanzen das a-Bromnaphtalin die grösste Siedekonstante besitzt.

Nicht ganz so gewaltig wie beim a-Chlornaphtalin, immerhin noch bedeutend sind die Unterschiede, die sich in den Angaben über den Siedepunkt des a-Bromnaphtalin finden. Sie schwanken zwischen 276° C., wie Merz und Weith[1]), und 285°, wie Glaser[2]) angegeben hat. Rother[3]) fand bei zwei verschiedenen Präparaten, von denen das eine nach Glasers Angaben hergestellt war, beide Male 277° als Siedepunkt, doch giebt er keine Angaben über den Druck.

Ueber den Schmelzpunkt wird nichts mitgeteilt. Wahlforss, Liebermann, Palm und Smith bemerken, laut den Mitteilungen bei Carnelley[4]), dass das a-Bromnaphtalin flüssig sei; jedoch sind diese Angaben sicherlich ungenau, da nach unseren Beobachtungen das a-Bromnaphtalin ohne Schwierigkeit in einer Kochsalz-Eis-Kältemischung von —20° vollkommen erstarrte. Eine Schmelzpunktsbestimmung machten wir nicht.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 10, 1877, pag. 757; später ebenda, Bd. 15, 1882, pag. 2721, geben dieselben Autoren 270 ° bis 280 ° an.

[2]) Liebig Annal., Bd. 135, 1865, pag. 41.

[3]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 4, 1871, pag. 851.

[4]) Melting and boiling point Tables I., pag. 126.

In folgender Tabelle 30 sind die Beobachtungen, nach der Höhe des Druckes geordnet, enthalten.

Tabelle 30.

a-Bromnaphtalin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
1,0	84,2	6,2	122,1	14,8	144,2	23,8	155,9
1,1	84,8	6,4	122,8	15,0	144,0	24,0	156,3
1,1	85,6	6,6	124,3	15,2	144,7	24,8	157,5
1,2	86,4	6,6	124,3	15,6	144,9	25,0	156,8
1,3	87,2	7,4	125,6	15,8	144,7	25,1	157,5
1,3	87,8	7,7	127,3	16,0	145,5	25,9	158,1
1,4	91,2	7,7	127,6	16,3	146,1	25,9	158,5
1,6	92,0	8,2	129,9	16,6	146,1	26,2	158,7
1,7	95,4	8,7	130,0	16,8	146,8	27,0	159,5
2,1	99,2	8,8	131,1	17,4	147,1	27,3	159,7
2,3	100,2	9,0	131,5	17,4	147,5	28,0	160,5
2,3	101,4	9,5	132,8	17,7	148,1	28,4	160,7
2,4	101,4	9,7	133,1	17,9	148,3	29,4	161,7
2,5	101,7	9,9	133,5	17,9	147,7	29,4	161,7
2,5	102,0	10,4	134,5	18,3	148,9	30,5	162,7
2,8	104,8	10,5	134,9	18,4	149,2	30,5	162,8
2,9	104,4	10,7	135,5	18,7	149,9	30,8	162,9
3,0	106,1	11,0	136,3	19,0	149,8	31,5	163,8
3,3	107,7	11,4	137,1	19,4	150,5	32,6	164,5
3,4	108,0	12,0	138,3	19,6	150,7	32,7	164,9
3,4	108,4	12,2	138,2	19,8	151,5	33,6	165,5
3,7	109,9	12,3	138,7	20,0	151,2	33,9	165,9
3,9	111,2	12,3	139,1	20,4	151,7	34,7	166,5
3,9	111,3	12,6	139,1	20,8	152,7	35,3	166,9
3,9	112,4	12,7	140,1	21,2	152,7	35,7	167,2
4,3	113,8	12,8	139,7	21,3	152,9	35,9	167,5
4,5	114,7	13,1	140,8	21,5	152,9	36,9	168,1
4,7	114,3	13,4	140,9	21,8	153,7	37,4	168,6
5,1	118,0	13,5	141,1	22,2	154,0	38,1	169,1
5,2	118,4	13,7	141,7	22,4	154,2	38,5	169,5
5,2	119,0	14,1	142,1	22,5	154,4	39,2	169,9
5,4	120,5	14,5	142,7	23,1	155,1	39,8	170,3
5,9	121,1	14,5	143,1	23,6	155,6	40,5	170,9

Tabelle 30 (Schluss).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
41,5	171,5	72,3	188,4	136,6	209,7	363,8	247,8
42,0	172,0	75,5	189,7	142,6	211,6	385,7	250,4
42,7	172,4	77,4	190,6	164,0	216,4	387,8	250,6
44,1	173,3	78,8	191,5	177,3	219,4	413,3	253,2
45,5	174,1	80,6	191,9	188,5	221,6	438,1	255,8
46,3	174,9	82,8	192,6	202,7	224,5	462,4	258,2
47,8	175,7	85,7	193,8	214,2	226,4	552,2	266,1
48,3	176,2	87,8	194,2	225,3	228,5	582,0	268,5
50,0	177,0	89,9	195,7	238,8	230,6	603,9	270,0
51,1	177,7	90,0	195,5	250,5	232,5	626,0	271,7
54,8	179,7	95,0	197,2	265,2	234,5	650,3	273,5
60,7	183,2	100,0	198,9	281,0	236,9	675,9	275,3
62,2	183,8	105,1	200,7	290,3	238,4	700,2	277,1
64,0	184,7	110,0	202,1	300,6	239,9	725,1	278,8
67,2	186,2	114,7	203,9	313,9	241,5	732,1	279,3
68,9	187,5	120,2	205,2	325,2	243,1		
69,5	186,8	126,0	206,9	338,8	244,8		
69,7	187,3	134,0	209,0	351,5	246,4		

Die Kurve des a-Bromnaphtalin wurde nicht nur aus diesen Beobachtungen allein, sondern unter Zuhilfenahme solcher Bestimmungen, die gleichzeitig durch Herrn stud. Elias ausgeführt wurden, konstruiert, sodass dieselbe entsprechend der grossen Anzahl der beobachteten Punkte, die noch dazu von zwei unabhängigen Beobachtern herstammen, eine weitgehende Genauigkeit besitzen dürfte. In den folgenden Tabellen 31 und 32 bringen wir die von der aus allen beobachteten Punkten konstruierten Kurve abgelesenen Spannkräfte und Kochpunkte.

Tabelle 31.

Dampfspannkraft des a-Bromnaphtalin, nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.
1,5	93,3	15	143,9	32	164,1	49	176,5
2	97,9	16	145,5	33	165,0	50	177,1
2,5	101,6	17	147,1	34	165,9	75	189,6
3	105,3	18	148,6	35	166,7	100	198,9
3,5	108,6	19	150,0	36	167,5	150	213,2
4	111,8	20	151,3	37	168,3	200	223,8
4,5	114,7	21	152,5	38	169,1	250	232,2
5	117,5	22	153,7	39	169,8	300	239,7
6	121,9	23	154,9	40	170,5	350	246,2
7	125,5	24	156,1	41	171,2	400	252,0
8	128,6	25	157,2	42	171,9	450	257,0
9	131,5	26	158,3	43	172,6	500	261,6
10	134,0	27	159,3	44	173,3	550	265,9
11	136,2	28	160,3	45	174,0	600	269,8
12	138,4	29	161,3	46	174,6	650	273,5
13	140,4	30	162,3	47	175,2	700	277,2
14	142,2	31	163,2	48	175,9	760	281,1

Tabelle 32.

Kochpunkte des a-Bromnaphtalin, nach ° C geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm	° C.	mm
95	1,7	140	12,8	161	28,7	190	75,9
100	2,3	141	13,3	162	29,7	195	88,7
105	3,0	142	13,9	163	30,8	200	103,4
110	3,7	143	14,5	164	31,9	205	119,2
115	4,5	144	15,1	165	33,0	210	137,3
120	5,5	145	15,7	166	34,2	215	157,5
125	6,8	146	16,3	167	35,4	220	180,5
126	7,2	147	17,0	168	36,6	225	205,9
127	7,5	148	17,6	169	37,9	230	235,3
128	7,8	149	18,3	170	39,3	235	267,7
129	8,1	150	19,0	171	40,6	240	302,5
130	8,5	151	19,8	172	42,0	245	340,5
131	8,8	152	20,6	173	43,5	250	381,7
132	9,2	153	21,4	174	45,0	255	430,9
133	9,6	154	22,2	175	46,6	260	482,2
134	10,0	155	23,1	176	48,2	265	539,0
135	10,4	156	24,0	177	49,8	270	602,0
136	10,9	157	24,9	178	51,5	275	668,0
137	11,4	158	25,8	179	53,2	280	742,5
138	11,8	159	26,7	180	55,0		
139	12,3	160	27,7	185	64,7		

In der folgenden Tabelle 33 wollen wir einen Teil der für a-Chlor- und a-Bromnaphtalin erhaltenen Zahlen miteinander vergleichen.

Tabelle 33.

Druck	a-Chlornaphtalin	Differenz	a-Bromnaphtalin
mm	° C.	° C.	° C.
760	259,3	21,8	281,1
600	248,6	21,2	269,8
400	230,8	21,0	251,8
200	204,2	19,6	223,8
100	180,4	18,4	198,8
75	171,4	18,2	189,6
50	159,3	17,8	177,1
25	140,3	16,9	157,2
10	118,6	15,4	134,0
5	104,8	12,7	117,5
1,5	85,3	8,0	93,3

Mit Ausnahme einer kleinen Unregelmässigkeit, die sich wahrscheinlich zwischen 400 und 600 mm Druck finden dürfte, zeigen die beiden Kurven einen regelmässigen Verlauf und zwar nähern sich beide erheblich.

Am Schlusse dieses Teiles unserer Arbeit, der sich mit der Bestimmung der Siedekurven beschäftigt, wollen wir noch einmal sämtliche von uns selbst ermittelten Werte für die Dampfspannkraft der 9 untersuchten Stoffe übersichtlich zusammenstellen. Tabelle 34 bringt diese Uebersicht.

Tabelle 34.

Druck	Normal-Butylalkohol	Trimethylenbromid	Propylenbromid	m-Toluidin	p-Nitrotoluol	o-Chloranilin	m-Chloranilin	a-Chlornaphtalin	a-Bromnaphtalin
mm	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
1								80,6	
2						60,3		89,1	97,9
3	15,1					64,4	81,7	95,4	105,3
4	18,7					68,6	86,1	100,5	111,8
5	21,7					72,3	89,8	104,8	117,5
6	24,0					75,2	92,7	108,4	121,9
7	26,1					77,9	95,4	111,4	125,5
8	27,9					80,4	97,9	114,0	128,6
9	29,5					82,7	100,0	116,4	131,5
10	31,0	47,7				84,8	102,0	118,6	134,0
11	32,4	49,6				86,5	104,0	120,6	136,2
12	33,6	51,4				88,3	105,7	122,5	138,4
13	34,8	53,0				89,9	107,4	124,4	140,4
14	35,9	54,5				91,4	108,9	126,2	142,2
15	36,9	55,8	37,3	91,1	113,9	92,9	110,4	127,8	143,9
16	37,9	57,0	38,5	92,4	115,3	94,3	111,8	129,3	145,5
17	38,9	58,3	39,6	93,7	116,6	95,7	113,2	130,8	147,1
18	39,7	59,4	40,6	94,9	117,8	96,8	114,4	132,1	148,6
19	40,6	60,6	41,5	96,1	119,1	98,0	115,6	133,4	150,0
20	41,5	61,6	42,5	97,2	120,3	99,2	116,8	134,7	151,3
21	42,2	62,7	43,4	98,3	121,4	100,2	117,9	135,9	152,5
22	42,9	63,7	44,3	99,3	122,5	101,3	119,0	137,0	153,7
23	43,6	64,6	45,2	100,3	123,6	102,3	120,0	138,2	154,9
24	44,3	65,5	46,0	101,3	124,6	103,3	121,0	139,2	156,1
25	45,0	66,4	46,8	102,2	125,7	104,2	122,0	140,3	157,2
26	45,6	67,3	47,6	103,1	126,7	105,1	122,9	141,3	158,3
27	46,2	68,1	48,4	104,0	127,7	105,9	123,8	142,5	159,3
28	46,8	68,9	49,2	104,8	128,7	106,8	124,6	143,3	160,3
29	47,4	69,7	49,9	105,7	129,6	107,6	125,4	144,2	161,3
30	48,0	70,4	50,6	106,4	130,4	108,4	126,2	145,1	162,3
31	48,6	71,2	51,3	107,1	131,3	109,1	127,0	146,0	163,2
32	49,1	71,9	52,0	107,8	132,1	109,9	127,7	146,9	164,1
33	49,6	72,7	52,6	108,5	132,9	110,6	128,4	147,7	165,0
34	50,1	73,3	53,2	109,2	133,7	111,3	129,1	148,6	165,9

Tabelle 34 (Schluss).

Druck	Normal-Butylalkohol	Trimethylenbromid	Propylenbromid	m-Toluidin	p-Nitrotoluol	o-Chloranilin	m-Chloranilin	a-Chlornaphtalin	a-Bromnaphtalin
mm	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
35	50,6	73,9	53,9	109,9	134,4	112,0	129,8	149,4	166,7
36	51,1	74,5	54,5	110,5	135,1	112,7	130,5	150,1	167,5
37	51,5	75,2	55,1	111,2	135,8	113,3	131,2	150,9	168,3
38	52,0	75,8	55,7	111,8	136,5	114,0	131,9	151,6	169,1
39	52,5	76,4	56,2	112,4	137,2	114,6	132,6	152,3	169,8
40	52,9	76,9	56,8	113,0	137,9	115,2	133,2	153,0	170,5
41	53,4	77,5	57,4	113,6	138,5	115,8	133,8	153,7	171,2
42	53,8	78,0	57,9	114,2	139,1	116,4	134,4	154,3	171,9
43	54,2	78,5	58,4	114,7	139,8	117,0	135,0	155,0	172,6
44	54,6	79,1	58,9	115,3	140,4	117,5	135,6	155,6	173,3
45	55,0	79,6	59,4	115,8	141,0	118,1	136,2	156,3	174,0
46	55,4	80,1	59,9	116,4	141,6	118,6	136,8	156,9	174,6
47	55,8	80,6	60,4	116,9	142,1	119,1	137,3	157,5	175,2
48	56,1	81,1	60,9	117,4	142,7	119,7	137,8	158,1	175,9
49	56,5	81,5	61,4	117,9	143,3	120,2	138,3	158,7	176,5
50	56,9	82,0	61,8	118,4	143,8	120,7	138,8	159,3	177,1
75	64,3	92,1	71,4	128,7	155,2	131,4	149,9	171,4	189,6
100	69,8	99,4	78,4	136,2	164,0	139,5	158,0	180,4	198,9
150	78,1	110,7	89,2	147,4	175,2	151,2	170,2	194,2	213,2
200	84,3	119,2	97,2	156,3	186,5	160,0	179,5	204,2	223,8
250	89,4	125,9	103,8	163,5	194,6	167,2	186,7	212,1	232,2
300	93,7	131,8	109,6	169,5	201,2	173,6	193,1	218,3	239,7
350	97,4	136,9	114,7	174,8	207,1	179,0	198,5	225,0	246,2
400	100,8	141,3	118,8	179,3	212,2	183,7	203,5	230,7	252,0
450	103,7	145,3	122,9	183,1	216,7	188,2	207,8	235,7	257,0
500	106,3	149,0	126,4	187,2	220,8	192,0	211,9	240,5	261,6
550	108,8	152,5	129,8	190,6	224,8	195,7	215,7	244,9	265,9
600	111,3	155,7	132,9	194,0	228,4	199,4	219,0	248,7	269,8
650	113,5	158,7	135,7	197,5	231,8	202,5	222,2	252,3	273,5
700	115,5	161,4	138,4	200,4	234,8	205,5	225,2	255,5	277,2
760	117,6	164,4	141,0	203,6	237,7	208,8	228,5	259,3	281,1

II.

Optische Bestimmungen.

Das Material für die optische Untersuchung wurde jeweilen der besten Fraktion der Vakuumdestillation entnommen und bis zur Verarbeitung in zugeschmolzenen Glasröhren im Dunkeln aufbewahrt.

Die Brechungsindices wurden im physikalischen Institut des Bernoullianums zu Basel an einem vorzüglichen Spektrometer bestimmt, das Herr Professor Hagenbach nach besonderen Angaben von der Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique in Genf hatte konstruiren lassen. Der Teilkreis dieses Spektrometers ist in Zwöftelgrade geteilt; zwei diametral einander gegenüberstehende Mikroskope mit Fadenmikrometer lassen noch einzelne Sekunden ablesen; es wurde für die Sekunden das Mittel aus den Ablesungen der beiden Mikroskope genommen.

Das Hohlprisma war von Steinheil in München und hatte eine Oeffnung von 25 mm Durchmesser, welche nur durch Adhäsion haftende Platten verschlossen; es lenkte ungefüllt den Lichtstrahl nicht merkbar ab. Blenden aus schwarzem Carton versperrten allen Strahlen, die nicht durch die Flüssigkeit gegangen waren, den Weg.

Nachdem alle nötigen Justirungen vorgenommen waren, wurde der brechende Winkel des Prisma durch Einstellen des Fernrohrs auf das von den beiden den Winkel bildenden Platten reflektirte Spaltbild und Halbiren des so gemessenen Winkels bestimmt. Der Versuch wurde zum Zwecke der Kontrolle zweimal vorgenommen, einmal v o r, das andere Mal n a c h der Beobachtung der Minimalablenkungen.

Die Brechungsindices wurden durch das Minimum der Ablenkung für die drei Wasserstofflinien $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ und das Mittel der beiden Natriumlinien gemessen. Eine kleine Vorrichtung, um die Spektralröhre vor dem Spalt in horizontaler Richtung mit Zahn und Trieb fein zu bewegen und auf das Maximum der Lichtintensität einzustellen, erwies sich recht nützlich. Da für unseren besonderen Zweck nur die Brechungsindices für die Linien $H\alpha$ und $H\gamma$ benötigt wurden, so nahmen wir für diese je 5 Ablesungen zur Rechten und zur Linken vor, für $H\beta$ und D nur je zwei.

Weil sich die Ablenkung des Lichtstrahles in einer Flüssigkeit sehr rasch mit der Temperatur ändert, so musste auf die genaue Messung der Temperatur besonderer Wert gelegt werden. Ein kleines Normalthermometer war in der Flüssigkeit eingesenkt und wurde nach jeder Einstellung des Fernrohrs sofort abgelesen.

Als Normaltemperatur wählten wir nach dem Vorgang von Landolt und Brühl 20° C. und erzielten durch Regelung der Zimmertemperatur, dass das Thermometer möglichst auf dieser Temperatur einstand. Für die Tabellen wurden die direkt bestimmten Brechungsindices auf diese Normaltemperatur 20,0° C. umgerechnet und zwar nach Massgabe der in den Landolt-Börnstein'schen Tabellen[1]) angegebenen Zahlen für Aenderung der Brechungsindices ähnlicher Verbindungen mit der Temperatur. Da die Beobachtungstemperatur fast immer nur sehr wenig von 20,0° abwich, ferner diese Aenderungen für fast alle organischen Verbindungen annähernd denselben Zahlenwert haben, so hatten diese Umrechnungen keine Schwierigkeit.

Eine gelegentliche Kontrolle dieser Berechnung durch Bestimmung eines Brechungsindex für ein Intervall von mehreren Graden bestätigte die Zulässigkeit

[1]) Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Auflage 1894, pag. 438.

dieses Verfahrens. Es wurde erhalten als Brechungsindex von m-Chloranilin für $H\alpha$:

$$n_\alpha = 1{,}58892 \text{ bei } 18{,}3^0$$
$$= 1{,}58800 \text{ bei } 20{,}2^0.$$

Legt man die für Anilin angegebene Abnahme von 0,000516 pro Grad Temperaturzunahme zu Grunde, so folgt aus dem ersten obiger Werte

$$n_\alpha = 1{,}58805 \text{ bei } 20{,}0^0,$$

aus dem zweiten

$$n_\alpha = 1{,}58810 \text{ bei } 20{,}0^0.$$

Die Differenz 0,00005 der beiden Werte fällt in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler.

Als Beispiel unserer Beobachtungsweise und zugleich zur Beurteilung ihrer Genauigkeit wollen wir die am Normalbutylalkohol vorgenommenen Bestimmungen in ganzer Ausführlichkeit mitteilen.

Es bedeutet in der folgenden Tabelle 35 Ablesung links, Ablesung rechts den bei Einstellung des Fernrohrs zur Rechten oder Linken vom unabgelenkten Strahl abgelesenen Winkel;

T ist die Temperatur der Flüssigkeit.

Tabelle 35.

Bestimmung der Brechungsindices für Normal-Butylalkohol.

Nachdem die Justirung des Apparates kontrollirt worden war, wurde gemessen:

1) Der brechende Winkel des Prisma:

Ablesung links:	Ablesung rechts:
283° 51' 52"	164° 1' 49"
313° 10' 29"	193° 20' 28"
334° 4' 17"	214° 14' 19"

2) Die Ablenkung für die blaue Wasserstofflinie $H\gamma$:[1])

T.	Ablesung links:	T.	Ablesung rechts:
20,4° C.	306° 41' 28"	20,4° C.	247° 49' 32"
20,4 „	306° 41' 9"	20,4 „	247° 48' 53"
20,3 „	306° 40' 56"	20,2 „	247° 48' 52"
20,1 „	306° 41' 37"	20,1 „	247° 48' 23"
20,1 „	306° 41' 50"	20,2 „	247° 48' 24"

3) Ablenkung für $H\alpha$:

T.	Ablesung links:	T.	Ablesung rechts:
20,2° C.	305° 49' 37"	20,3° C.	248° 40' 27"
20,4 „	305° 49' 23"	20,4 „	248° 40' 51"
20,4 „	305° 48' 59"	20,5 „	248° 40' 56"
20,5 „	305° 48' 52"	20,6 „	248° 40' 52"
20,5 „	305° 48' 42"	20,5 „	248° 40' 53"

4) Ablenkung für $H\beta$:

T.	Ablesung links:	T.	Ablesung rechts:
20,5° C.	306° 21' 22"	20,4° C:	248° 7' 42"
20,4 „	306° 21' 45"	20,3 „	248° 7' 36"

5) Ablenkung für D, das Mittel der beiden Natriumlinien:

T.	Ablesung links:	T.	Ablesung rechts:
20,2° C.	305° 58' 42"	20,2° C.	248° 30' 31"
20,1 „	305° 58' 50"	20,1 „	248° 30' 21"

---

[1]) Da $H\gamma$ am lichtschwächsten ist, so wurde diese Linie stets zuerst gemessen, damit nicht etwa eine bei längerer Einwirkung des Lichtes eintretende Färbung der Flüssigkeit die Absorption noch vergrösserte.

Tabelle 35 (Fortsetzung).

6) Kontrolle des brechenden Winkels:

Ablesung links:	Ablesung rechts:
341° 19′ 46″	221° 29′ 37″
341° 19′ 50″	221° 29′ 38″

Aus diesen Ablesungen folgen die Werte für den brechenden Winkel γ und die Minimalablenkungen δ:

1) für den doppelten brechenden Winkel:

$2\gamma =$ 119° 50′ 3″
119° 50′ 1″
119° 49′ 58″
119° 50′ 9″
119° 50′ 12″

im Mittel $2\gamma =$ 119° 50′ 5″

2) Doppelter Ablenkungswinkel für $H\alpha$:

$2\delta\alpha =$ 57° 9′ 10″ bei 20,25° C.
57° 8′ 32″ „ 20,4 „
57° 8′ 3″ „ 20,45 „
57° 8′ 0″ „ 20,55 „
57° 7′ 49″ „ 20,5 „

im Mittel $2\delta\alpha =$ 57° 8′ 19″ bei 20,4 ° C.

3) Doppelte Minimalablenkung für D:

$2\delta_D =$ 57° 28′ 11″ bei 20,2° C.
57° 28′ 29″ „ 20,1 „

im Mittel $2\delta_D =$ 57° 28′ 20″ „ 20,15° C.

4) Doppelte Minimalablenkung für $H\beta$:

$2\delta\beta =$ 58° 13′ 40″ bei 20,45° C.
58° 14′ 9″ „ 20,35 „

im Mittel $2\delta\beta =$ 58° 13′ 55″ bei 20,4 ° C.

Tabelle 35 (Schluss).

5) Doppelte Minimalablenkung für $H\gamma$:

$2\,\delta\gamma = 58^0\ 51'\ 56''$ bei 20,4 ° C.
$58^0\ 52'\ 16''$ „ 20,4 „
$58^0\ 52'\ 4''$ „ 20,25 „
$58^0\ 53'\ 16''$ „ 20,1 „
$58^0\ 53'\ 26''$ „ 20,15 „

im Mittel $2\,\delta\gamma = 58^0\ 52'\ 36''$ bei 20,3 ° C.

Aus diesen Werten wurden nach der Formel:

$$n = \frac{\sin\frac{\gamma+\delta}{2}}{\sin\frac{\gamma}{2}}$$

die Brechungsindices berechnet. Es ergab sich, wenn $n\alpha$, n_D, $n\beta$, $n\gamma$ die Brechungindices für die Linien $H\alpha$, $\frac{D_1+D_2}{2}$, $H\beta$, $H\gamma$ bedeuten:

$n\alpha = 1{,}39716$ bei 20,4 ° C.
$n_D = 1{,}39925$ „ 20,15 „
$n\beta = 1{,}40389$ „ 20,4 „
$n\gamma = 1{,}40800$ „ 20,3 „

Hieraus wurde unter Gebrauch der für Iso-Butylalkohol angegebenen Zahlen für die Aenderung der Brechungsindices mit der Temperatur berechnet für 20,0° C.
$n\alpha = 1{,}39716$, $n_D = 1{,}39931$, $n\beta = 1{,}40405$, $n\gamma = 1{,}40812$

Brühl[1]) hat an zwei verschiedenen Präparaten Bestimmungen vorgenommen. Er fand für das erste Präparat:
$n\alpha = 1{,}39712$, $n_D = 1{,}39909$, $n\beta = 1{,}40395$, $n\gamma = 1{,}40773$
und für das zweite Präparat:
$n\alpha = 1{,}39584$, $n_D = 1{,}39799$, $n\beta = 1{,}40267$, $n\gamma = 1{,}40654$.
Man sieht, dass die Differenz zwischen den Werten für das erste Präparat, denen Brühl in seiner tabellarischen

[1]) Liebig Annal., Bd. 203, 1880, pag 16.

Zusammenstellung den Vorzug giebt, und den von uns erhaltenen Zahlen weit geringer ist als zwischen den beiden Beobachtungsreihen von Brühl.

Nachdem wir für den Normal-Butylalkohol das ganze Beobachtungsmaterial ausführlich gegeben haben, wollen wir, um nicht weitschweifig zu werden, künftig nur die Resultate unserer optischen Beobachtungen angeben.

Trimethylenbromid.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}51873$ bei 20,0 ° C.
$n_D = 1{,}52319$ „ 20,1 „
$n_\beta = 1{,}53205$ „ 20,0 „
$n_\gamma = 1{,}53952$ „ 19,8 „

Mit Benutzung der Korrektion für Aethylenbromid erhielten wir für 20,0 ° C.:

$n_\alpha = 1{,}51873$, $n_D = 1{,}52324$, $n_\beta = 1{,}53205$, $n_\gamma = 1{,}53964$

Propylenbromid.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}51772$ bei 18,0 ° C.
$n_D = 1{,}52067$ „ 18,4 „
$n_\beta = 1{,}53111$ „ 17,5 „
$n_\gamma = 1{,}53736$ „ 20,0 „

Auf 20,0 ° korrigirt nach den Daten für Aethylenbromid giebt dies:

$n_\alpha = 1{,}51659$, $n_D = 1{,}51976$, $n_\beta = 1{,}52966$, $n_\gamma = 1{,}53736$

Nitrobenzol.

Weil das gelbgefärbte Nitrobenzol brechbarere Strahlen absorbiert, konnte bisher der Brechungsindex für $H\gamma$ nicht bestimmt werden. Obgleich es auch uns trotz aller Mühe nicht gelang, ein farbloses Destillat zu gewinnen, konnten wir doch, Dank der Lichtstärke unserer instrumentellen Hilfsmittel, die blaue Wasserstofflinie messen, wenn auch nicht mit derselben Genauigkeit, wie bei weniger stark absorbirenden Medien.

Wir fanden:

$n\alpha = 1{,}54653$ bei $19{,}8^0$ C.
$n_D = 1{,}55351$ „ 19,4 „
$n\beta = 1{,}57187$ „ 19,6 „
$n\gamma = 1{,}58934$ „ 20,3 „

Unter Benützung der Angaben für die Abnahme der Brechungsexponenten mit steigender Temperatur beim Anilin wurde auf $20{,}0^0$ umgerechnet:

$n_\alpha = 1{,}54641$, $n_D = 1{,}55319$, $n\beta = 1{,}57165$, $n\gamma = 1{,}58951$

Brühl[1]) giebt an:

$n_\alpha = 1{,}54593$, $n_D = 1{,}55291$, $n\beta = 1{,}57124$

[1]) Liebig Annal., Bd. 200, 1880, pag. 52.

Methylanilin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}56473$ bei 19,6 ° C.
$n_D = 1{,}57154$ „ 19,8 „
$n_\beta = 1{,}58964$ „ 19,6 „
$n_\gamma = 1{,}60628$ „ 19,7 „

Nach den Angaben für die Aenderung der Brechungsexponenten beim Anilin wurde umgerechnet auf 20,0°:

$n_\alpha = 1{,}56452$, $n_D = 1{,}57144$, $n_\beta = 1{,}58942$, $n_\gamma = 1{,}60611$

Aethylanilin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}55010$ bei 19,7 ° C.
$n_D = 1{,}55672$ „ 18,5 „
$n_\beta = 1{,}57316$ „ 18,6 „
$n_\gamma = 1{,}58818$ „ 19,0 „

Nach den Daten für Anilin wurde umgerechnet auf 20,0 °

$n_\alpha = 1{,}54994$, $n_D = 1{,}55593$, $n_\beta = 1{,}57239$, $n_\gamma = 1{,}58761$

Diaethylanilin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}53648$ bei 19,3 ° C.
$n_D = 1{,}54275$ „ 18,7 „
$n_\beta = 1{,}55898$ „ 18,5 „
$n_\gamma = 1{,}57368$ „ 18,7 „

Unter Benutzung der für Anilin angegebenen Werte der Aenderung der Brechungexponenten wurde auf 20,0° umgerechnet:

$n_\alpha = 1{,}53612$, $n_D = 1{,}54206$, $n_\beta = 1{,}55815$, $n_\gamma = 1{,}57294$

m-Toluidin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}56144$ bei 21,7 ° C.
$n_D = 1{,}56801$ „ 21,1 „
$n_\beta = 1{,}58446$ „ 21,15 „
$n_\gamma = 1{,}59894$ „ 21,7 „

Dies giebt nach den Daten für Anilin umgerechnet auf 20,0 °: $n_\alpha = 1{,}56232$, $n_D = 1{,}56859$, $n_\beta = 1{,}58509$, $n_\gamma = 1{,}59991$. Brühl[1]) giebt an für sein bei 197 ° siedendes m-Toluidin: $n_\alpha = 1{,}5647$.

Dimethyl-o-Toluidin.

Die hohe Beobachtungstemperatur bei den beiden Dimethyltoluidinen rührt daher, dass die Bestimmungen an warmen Julitagen vorgenommen wurden und eine Erniedrigung der Zimmertemperatur nicht möglich war.

Es wurde gefunden für Dimethyl-o-Toluidin:

$n_\alpha = 1{,}51707$ bei 28,0 ° C.
$n_D = 1{,}52219$ „ 28,0 „
$n_\gamma = 1{,}54745$ „ 28,0 „

Unter Benutzung der Zahlen für die Aenderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur beim Anilin wurde auf 20,0° umgerechnet:

$n_\alpha = 1{,}52123$, $n_D = 1{,}52643$, —, $n_\gamma = 1{,}55201$.

Dimethyl-p-Toluidin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}53690$ bei 28,0 ° C.
$n_D = 1{,}54282$ „ 28,0 „
$n_\gamma = 1{,}57546$ „ 28,0 „

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 2392.

Unter Benutzung der Korrektionen für Anilin wurde auf 20,0° umgerechnet:

$n_\alpha = 1{,}54106$, $n_D = 1{,}54706$, —, $n_\gamma = 1{,}58002$.

o-Chloranilin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}58276$ bei 20,25° C.
$n_D = 1{,}58932$ „ 20,35 „
$n_\beta = 1{,}60680$ „ 20,2 „
$n_\gamma = 1{,}62259$ „ 20,2 „

Unter Gebrauch der für Anilin angegebenen Zahlen für die Aenderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur folgt für 20,0°:

$n_\alpha = 1{,}58289$, $n_D = 1{,}58951$, $n_\beta = 1{,}60691$, n_γ 1,62270

m-Chloranilin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}58892$ bei 18,3° C.
$n_D = 1{,}59294$ „ 20,2 „
$n_\beta = 1{,}61229$ „ 20,05 „
$n_\gamma = 1{,}62892$ „ 19,3 „

Unter Benutzung der für Anilin giltigen Korrektionen ergiebt sich für 20,0°:

$n_\alpha = 1{,}58805$, $n_D = 1{,}59305$, $n_\beta = 1{,}61232$, $n_\gamma = 1{,}62852$

a-Chlornaphtalin.

Es wurde gefunden:

$n_\alpha = 1{,}62441$ bei 21,0° C.
$n_D = 1{,}63247$ „ 21,6 „
$n_\beta = 1{,}66472$ „ 21,4 „
$n_\gamma = 1{,}67610$ „ 20,8 „

Unter Annahme der Korrektion für Bromnaphtalin folgt für 20,0°:

$n_\alpha = 1{,}62486$, $n_D = 1{,}63321$, $n_\beta = 1{,}66541$, $n_\gamma = 1{,}67650$

III.

Bestimmung der spezifischen Gewichte.

Für die Berechnung der Molekulardispersion war es nötig, auch das spezifische Gewicht der untersuchten Verbindungen für dieselbe Temperatur, bei welcher die Brechungsindices bestimmt waren, festzustellen. Diese Bestimmungen wurden in den von Kahlbaum[1]) angegebenen Pyknometern ausgeführt und auch hier besonderer Wert auf die genaue Feststellung der Thermometerkorrektion gelegt, welche durch Vergleich mit Normalthermometern für das ganze Skalenbereich ermittelt wurde.

Für jeden Stoff wurden bei 4 verschiedenen, zwischen 15 ° und 25 ° C. liegenden Temperaturen Wägungen vorgenommen und aus den erhaltenen Zahlen das spezifische Gewicht für 20,0 ° graphisch interpolirt.

Es wurden zwei Pyknometer von etwa 20 ccm Inhalt benutzt, in einem Falle, beim Methylanilin, wegen zu geringer Substanzmenge ein kleineres von etwa 4 ccm. Der Volumeninhalt der Pyknometer wurde durch Füllen mit luftfreiem, doppelt destillirtem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und wiederholt im Verlauf unserer Untersuchungen bestimmt. Die Zahlen für die Dichte des Wassers wurden den Landolt-Börnstein'schen Tabellen, 2. Auflage, pag. 15, entnommen. Zur Reduktion der Resultate auf den luftleeren Raum wurde die in dem gleichen Sammelwerke auf pag. 10 gegebene Tabelle benutzt.

---

[1]) Wiedemann Annal., Bd. 19, 1883, pag. 378.

Es wurde gefunden:

der Volumeninhalt des Pyknometers 1:

V_1 =	19,7151	ccm. bei	15,7 °	C.
	19,7172	„ „	16,3	„
	19,7245	„ „	17,7	„
	19,7216	„ „	18,6	„
	19,7276	„ „	27,85	„
im Mittel V_1 =	19,7216	ccm		

Der Volumeninhalt des Pyknometers 2:

V_2 =	20,5385	ccm. bei	15,5 °	C.
	20,5399	„ „	16,3	„
	20,5393	„ „	16,9	„
	20,5404	„ „	18,7	„
	20,5457	„ „	21,6	„
	20,5442	„ „	22,5	„
	20,5477	„ „	23,5	„
im Mittel V_2 =	20,5424	ccm.		

Diese Mittelwerte wurden den endgültigen Berechnungen zu Grunde gelegt.

Wir geben nun die Bestimmungen für die einzelnen Stoffe in derselben Reihenfolge wie früher.

Normal-Butylalkohol.

Pyknometer 1 wog	leer	25,7683 g
mit N.-Butylalkohol	bei 15,35 °	41,8037
	„ 18,8 °	41,7503
	„ 21,5 °	41,7130
	„ 23,6 °	41,6820
wieder gewogen	leer	25,7680

Daraus folgt das spezifische Gewicht:

d =	0,81309	bei 15,35 ° C.
	0,81038	„ 18,8 „
	0,80849	„ 21,5 „
	0,80692	„ 23,6 „

Aus diesen Werten wurde graphisch interpolirt als Dichte bei 20,0°, bezogen auf Wasser von 4°:

$$d = 0{,}80954$$

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 0{,}80978$$

Brühl[1]) giebt an für seine beiden Präparate:

$$d\ {}^{20}_{4} = 0{,}8099 \text{ und } 0{,}8096$$

Trimethylenbromid.

Wir fanden das spezifische Gewicht

d =	1,98784	bei 14,9 ° C.
	1,98114	„ 18,5 „
	1,97664	„ 21,2 „
	1,97312	„ 23,2 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0 °

$$d = 1{,}97865$$

auf das Vakumm reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 1{,}97746$$

---

[1]) Liebig Annal., Bd. 203, 1880, pag. 16.

Propylenbromid.

$d = 1{,}94426$ bei 14,5 ° C.
1,93722 „ 18,4 „
1,93271 „ 21,0 „
1,92895 „ 23,05 „

Durch graphische Interpolation erhalten wir für 20,0 °

$d = 1{,}93438$

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\,\frac{20}{4} = 1{,}93326$$

Nitrobenzol.

$d = 1{,}20492$ bei 18,5 ° C.
1,20316 „ 20,5 „
1,20000 „ 23,7 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0 °

$d = 1{,}20352$

und auf das Vakuum reduzirt

$$d\,\frac{20}{4} = 1{,}20328$$

Brühl[1]) giebt an: $d\,\frac{20}{4} = 1{,}2039$

Methylanilin.

$d = 0{,}99187$ bei 16,0 ° C.
0,98992 „ 18,5 „
0,98900 „ 20,5 „
0,98619 „ 22,8 „

Graphisch wurde hieraus interpolirt für 20,0 °:

$d = 0{,}98910$

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\,\frac{20}{4} = 0{,}98912$$

---

[1]) Liebig Annal., Bd. 200, 1880, pag. 191.

Aethylanilin.

d = 0,96661 bei 16,0 ° C.
0,96419 „ 18,6 „
0,96292 „ 20,3 „
0,96118 „ 22,4 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0 °:

d = 0,96309

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ \frac{20}{4} = 0{,}96315$$

Diaethylanilin.

d = 0,93750 bei 16,9 ° C.
0,93592 „ 18,7 „
0,93455 „ 20,6 „
0,93284 „ 22,7 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0 °:

d = 0,93498

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ \frac{20}{4} = 0{,}93507$$

m-Toluidin.

d = 0,99075 bei 18,2 ° C.
0,98943 „ 19,5 „
0,98845 „ 20,8 „
0,98653 „ 23,0 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0 °:

d = 0,98911

dies giebt, auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ \frac{20}{4} = 0{,}98912$$

Brühl[1]) giebt an: $d\ \frac{20}{4} = 0{,}9986$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 2392.

Dimethyl-o-Toluidin.

d =	0,9316	bei	16,7 ° C.
	0,92530	„	24,5 „
	0,92357	„	26,5 „
	0,92257	„	27,85 „
	0,92195	„	28,55 „
	0,92117	„	30,8 „
	0,91280	„	40,25 „

Für 20,0 ° wurde graphisch ermittelt:

$$d = 0{,}92850$$

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 0{,}92859$$

Dimethyl-p-Toluidin.

Es wurde gefunden:

d =	0,9399	bei	16,4 ° C.
	0,9394	„	16,9 „
	0,9364	„	21,2 „
	0,93405	„	24,15 „
	0,93250	„	26,0 „
	0,93230	„	26,35 „
	0,93107	„	27,85 „
	0,93050	„	28,55 „
	0,93027	„	28,9 „
	0,92343	„	37,9 „
	0,92008	„	42,05 „

Daraus wurde graphisch interpolirt für 20,0 °:

$$d = 0{,}92861$$

und im Vakuum:

$$d\ {}^{20}_{4} = 0{,}92870$$

o-Chloranilin.

d = 1,21738 bei 15,15° C.
1,21386 „ 18,7 „
1,21160 „ 21,4 „
1,20937 „ 23,6 „

Graphisch wurde ermittelt für 20,0°:

d = 1,21277

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 1{,}21253$$

m-Chloranilin.

d = 1,21821 bei 17,3° C.
1,21660 „ 19,5 „
1,21480 „ 21,2 „
1,21289 „ 23,2 „

Graphisch wurde ermittelt für 20,0°:

d = 1,21588

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 1{,}21564$$

a-Chlornaphtalin.

d = 1,19728 bei 16,1° C.
1,19469 „ 19,2 „
1,19366 „ 20,5 „
1,19186 „ 22,7 „

Graphisch wurde interpolirt für 20,0°:

d = 1,19406

und auf das Vakuum reduzirt:

$$d\ {}^{20}_{4} = 1{,}19382$$

In der folgenden Tabelle 36 stellen wir noch einmal die spezifischen Gewichte und Brechungsindices bei 20,0° C. für sämtliche untersuchten Substanzen zusammen.

Tabelle 36.

Spezifische Gewichte und Brechungsindices bei 20,0 ° C.

Substanz	d_4^{20}	n_α	n_D	n_β	n_γ
Normal-Butylalkohol	0,80978	1,39732	1,39931	1,40405	1,40812
Trimethylenbromid	1,97746	1,51873	1,52324	1,53205	1,53964
Propylenbromid	1,93326	1,51659	1,51976	1,52966	1,53736
Nitrobenzol	1,20328	1,54641	1,55319	1,57165	1,58951
Methylanilin	0,98912	1,56452	1,57144	1,58942	1,60611
Aethylanilin	0,96315	1,54994	1,55593	1,57239	1,58761
Diaethylanilin	0,93507	1,53612	1,54206	1,55815	1,57294
m-Toluidin	0,98912	1,56232	1,56859	1,58509	1,59991
Dimethyl-o-Toluidin	0,92859	1,52123	1,52643	—	1,55201
Dimethyl-p-Toluidin	0,92870	1,54106	1,54706	—	1,58002
o-Chloranilin	1,21253	1,58289	1,58951	1,60691	1,62270
m-Chloranilin	1,21564	1,58805	1,59305	1,61232	1,62852
a-Chlornaphtalin	1,19382	1,62486	1,63321	1,66541	1,67650

Wir haben bereits in der Einleitung ausgesprochen, dass der Zweck unserer Arbeit vornehmlich die Vergleichung der Siedekonstanten organischer Verbindungen mit ihrer Molekulardispersion ist.

Für diese Vergleichung wäre es nun von grösstem Werte, einen allgemein gültigen, von Willkürlichkeiten freien Ausdruck, dessen Grösse nur von der chemischen Beschaffenheit des betreffenden Körpers abhängt, für die Siedekonstante zu gewinnen. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, in exakter Weise den Zusammenhang zwischen Dampfspannkraft und Temperatur durch eine Gleichung auszudrücken.

In neuerer Zeit ist neben anderen von Dühring und von Winkelmann dieser Versuch unternommen worden.

Das Dühring'sche »Gesetz der korrespondirenden Siedetemperaturen« ist, abgesehen von Kahlbaums älteren Arbeiten, neuerdings[1]) von ihm und seinen Schülern mehrfach und eingehend auf seine Giltigkeit geprüft worden und hat sich als eine in einzelnen Fällen brauchbare Interpolationsformel erwiesen, nicht aber als ein absolut gültiges Naturgesetz.

Die von Winkelmann[2]) aufgestellte Gleichung lautet:

$$t_n = (a + b)\, n^{\frac{d_n}{d} \cdot A} - a$$

worin bezeichnet:

t_n die Temperatur des gesättigten Dampfes unter dem Drucke von n Atmosphären;

---

[1]) Deutch. chem. Ges. Ber., Bd. 27, 1894, pag. 3366 ff. und 1894 ff.
v. Wirkner, Dissertation, pag. 129 ff.
Tesse, Dissertation, pag. 95 ff.
Tönnies, Dissertation, pag. 163 ff.

[2]) Vergleiche zu diesem ganzen Abschnitt die Abhandlung von Winkelmann, Wiedemann Annal., Bd. 9, 1880, pag. 210 ff.

d_n die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei gleichem Drucke, bezogen auf Luft unter den gleichen Verhältnissen auf Einheit;

d die konstante Dichte des Dampfes in ungesättigtem Zustande, wie sie sich aus dem Molekulargewicht ergiebt, ebenso bezogen auf Luft als Einheit;

A eine konstante Grösse, welche für alle Dämpfe gleich ist;

a und b zwei konstante Grössen, welche von der Natur des Dampfes abhängen.

Diese Konstanten a und b haben eine einfache Bedeutung: setzt man $n = 1$, so wird $t_1 = b$, d. h. b bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Dampf die Spannkraft von einer Atmosphäre besitzt; setzt man ferner $n = 0$, so wird $t_0 = -a$, d. h. bei der Temperatur $-a$ beginnt die Flüssigkeit sich in Dampf zu verwandeln.[1])

Weil bei niedrigen Drucken die Dichte des gesättigten Dampfes, bezogen auf Luft als Einheit, nur geringe Aenderungen mit der Temperatur erfährt, so ist bei tiefen Drucken $\frac{d_n}{d}$ ziemlich konstant und die Formel geht in die einfachere über

$$t_n = (a + b)\, n^c - a,$$

worin c eine konstante Grösse ist.

Da die Berechnung von d_n, der Dichte des gesättigten Dampfes bei dem jeweiligen Druck, nach der mechanischen Wärmetheorie umständlich und schwierig ist, da ferner die dazu nötige Kenntnis der Verdampfungswärme nur für relativ wenige der in Frage kommenden Substanzen zu Gebote steht, so kommt die kompliziertere Formel für uns ausser Betracht und wir wollen uns im folgenden nur der einfacheren Formel

$$t_n = (a + b)\, n^c - a$$

zuwenden.

[1]) Wiedemann Annal, Bd. 9, 1883, pag. 210.

Setzt man in dieser Formel $n = 0$, so wird $t_0 = -a$; $-a$ ist dann die Siedetemperatur im absoluten Vakuum, die Dühring'sche Verdampfungsgrenze.

Es wäre nun wünschenswert, als „Siedekonstante" für die Aenderung des Siedepunktes mit dem Drucke das Temperaturintervall zwischen der Verdampfungsgrenze und der kritischen Temperatur zu nehmen, innerhalb dessen der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überhaupt möglich ist; aber ebenso, wie der Ermittlung der kritischen Temperatur, so stellen sich auch der Bestimmung der Verdampfungsgrenze recht erhebliche Schwierigkeiten entgegen, wie das die folgenden Beispiele deutlich machen mögen.

Aus der Formel

$$t_n = (a + b)\, n^c - a$$

folgt für zwei beliebige Drucke n_1 und n_2

$$\frac{t_1 + a}{t_2 + a} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^c$$

Der Wert dieses Quotienten ist also nur von dem Verhältnis dieser beiden Drucke abhängig, nicht von den Drucken selbst; oder anders ausgedrückt:

Zählt man die Siedetemperaturen eines Stoffes in ° C. von der Verdampfungsgrenze an, so ist das Verhältnis zweier Siedetemperaturen nur von dem Verhältnis der zugehörigen Drucke, nicht von diesen selbst abhängig.

Wählt man zwei andere Drucke n_3 und n_4 so, dass $n_3 : n_1 = n_1 : n_2$ ist, so wird

$$\frac{t_3 + a}{t_4 + a} = \left(\frac{n_3}{n_4}\right)^c = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^c = \frac{t_1 + a}{t_2 + a};$$

daraus folgt die Verdampfungsgrenze

$$-a = \frac{t_1 \cdot t_4 - t_2 \cdot t_3}{t_1 - t_2 - t_3 + t_4}$$

Um nun die Möglichkeit der Berechnung der Verdampfungsgrenze zu prüfen, wählen wir Stoffe, deren

Siedekurven mit möglichster Genauigkeit bestimmt sind, z. B. Toluol.

Das Toluol ist einerseits von Kahlbaum und Tönnies,[1]) andererseits von Mangold[2]) untersucht worden; die beiden Beobachtungsreihen zeigen eine mittlere Abweichung von 0,08 ° C.

Wählt man:

$n_1 = 600$ mm, $n_2 = 200$ mm, $n_3 = 100$ mm, $n_4 = 33{,}3$ mm

so ist nach Tönnies:

$t_1 = 102{,}5\,^\circ$, $t_2 = 69{,}6\,^\circ$, $t_3 = 51{,}8\,^\circ$, $t_4 = 27{,}9\,^\circ$

nach Mangold:

$t_1 = 102{,}5^\circ$ $t_2 = 69{,}9^\circ$ $t_3 = 51{,}8^\circ$ $t_4 = 27{,}9^\circ$

d. h. also nur bei einer Bestimmung findet sich eine Abweichung von 0,3 °.

Dann berechnet sich aus den Zahlen von Tönnies die Verdampfungsgrenze

$$-a = -82{,}8\,^\circ$$

und aus den Zahlen von Mangold

$$-a = -87{,}5\,^\circ$$

Trotzdem also hier zwei vorzüglich übereinstimmende Beobachtungsreihen vorhanden sind, deren mittlere Differenz nur 0,08 ° C. bei 31 Beobachtungen beträgt, fällt doch die Berechnung der Verdampfungsgrenze um 4,7 ° verschieden aus.

Ein anderes sehr gutes Beispiel für die Prüfung einer genauen Berechnung der Verdampfungsgrenze haben wir in den von Kahlbaum und Tönnies ausgeführten Bestimmungsreihen für zwei p-Kresolpräparate.[3]) Obwohl die Siedekurven des m- und p-Kresol sehr nahe parallel liefen, so zeigte sich doch, wie immer — sowohl bei den Untersuchungen Kahlbaums und seiner Schüler, als

---

[1]) Tönnies, Dissertation, pag. 1—20.

2) Wien. akad. Sitzbr., Bd. 2, 1893, Oktoberheft, pag. 1079.

[3]) Tönnies, Dissertation, pag. 49—72.

auch anderer Beobachter — auch hier wieder, dass die Kurven in ihrem Verlaufe kleine Annäherungen und Abweichungen aufwiesen. Um festzustellen, ob diese kleinen Schwankungen in der Natur der Sache begründet wären, oder ob sie sich, wie anzunehmen war, aus kleinen Beobachtungsfehlern erklären liessen, haben Kahlbaum und Tönnies für das p- und m-Kresol innerhalb des Druckintervalles von 50 bis 250 mm, in welchem diese Schwankungen am deutlichsten auftraten, zwei Bestimmungsreihen ausgeführt. Der Vergleich ergab, dass mangels vollkommen einheitlichen Materiales die beiden Kurven des m-Kresol um ein weniges, im Mittel um 0,2 °, von einander abwichen, dass dagegen für das p-Kresol die beiden Beobachtungsreihen so gut wie vollständig zusammenfielen, indem von 17 mit einander verglichenen Punkten nur 6 eine Abweichung von 0,1 ° zeigten, so dass die mittlere Abweichung 0,035 ° betrug.

Dieses durchaus übereinstimmende Material wurde zur Berechnung der Verdampfungsgrenze benutzt, und zwar wurde einmal genommen:

$n_1 = 300$ mm, $n_2 = 150$ mm, $n_3 = 10$ mm, $n_4 = 5$ mm, ein zweites Mal:

$n_1 = 125$ mm, $n_2 = 62{,}5$ mm, $n_3 = 10$ mm, $n_4 = 5$ mm, und drittens:

$n_1 = 100$ mm, $n_2 = 50$ mm, $n_3 = 10$ mm, $n_4 = 5$ mm. Dabei fanden sich folgende Abweichungen der Siedetemperaturen in den beiden Beobachtungsreihen:

t_{150}	= 149,4 °	C.	für p-Kresol	I
	149,5 °	„	„	II
$t_{62,5}$	= 126,4 °	„	„	I
	126,5 °	„	„	II
t_{50}	= 121,3 °	„	„	I
	121,4 °	„	„	II

Alle andern Zahlen waren die gleichen, und doch berechnet sich die Verdampfungsgrenze

1) für p-Kresol I bei

$t_1 = 170{,}0\,^\circ$, $t_2 = 149{,}4\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -27{,}3\,^\circ$ C.

für p-Kresol II aus

$t_1 = 170{,}0\,^\circ$, $t_2 = 149{,}5\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -28{,}7\,^\circ$ C.

2) für p-Kresol I bei

$t_1 = 144{,}4\,^\circ$, $t_2 = 126{,}4\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -25{,}8\,^\circ$ C.

für p-Kresol II aus

$t_1 = 144{,}4\,^\circ$, $t_2 = 126{,}5\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -27{,}8\,^\circ$ C.

3) von p-Kresol I aus

$t_1 = 138{,}4\,^\circ$, $t_2 = 121{,}3\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -31{,}9\,^\circ$ C.

von p-Kresol II aus

$t_1 = 138{,}4\,^\circ$, $t_2 = 121{,}4\,^\circ$, $t_3 = 88{,}6\,^\circ$, $t_4 = 76{,}5\,^\circ$

zu $-a = -34{,}4\,^\circ$ C.

Demnach weichen die Zahlen für die Verdampfungsgrenze, obwohl wir es hier offenbar mit vorzüglich genauen Bestimmungen zu thun haben, einmal, je nachdem wir diese oder jene Drucke unserer Rechnung zu Grunde legen, bis auf $8{,}6\,^\circ$ von einander ab, und selbst wenn wir dieselben Drucke nehmen, differieren die berechneten Werte bei einer Aenderung von nur $0{,}1\,^\circ$ C. um $2{,}5\,^\circ$.

Da nun so genaue Daten, wie sie hier zu Gebote standen, höchst selten sind — wir verweisen nur auf die von Kahlbaum und v. Wirkner[1]) zusammengestellten Tabellen der verschiedenen Beobachtungen an den normalen fetten Säuren —, so ergiebt sich daraus, dass ein praktischer Wert der Berechnung der Verdampfungsgrenze für unsere Zwecke nicht zukommt, dass wir also darauf verzichten müssen, diese Grösse als Anfangspunkt, von

[1]) Kahlbaum, Dampfspannkraftsmessungen II, 1, pag. 150 ff.

dem aus wir zählen könnten, für unsere Siedekurve in Betracht zu ziehen.

Aus dieser grossen Beweglichkeit der so berechneten Verdampfungsgrenze erklärt sich denn auch, dass nach den Berechnungen von Tesse[1]) die Verdampfungsgrenze des Acetophenons um rund 14° unterhalb der des Benzoylchlorids liegt, während bei 760 mm das Acetophenon um 4,4° und bei 10 mm um 5,2° höher siedet.

Da wir aus diesen Gründen unsere Siedekonstante nicht von der Verdampfungsgrenze bis zur kritischen Temperatur zählen können, so wählen wir dafür nur ein, aber für alle Stoffe gleiches Stück der Siedekurve, indem wir die Siedetemperaturabnahmen mit einander vergleichen, die einer Druckabnahme von 760 bis 10 mm entsprechen.

Was die Molekulardispersion anlangt, so hat Brühl in seinen späteren Arbeiten dafür den Ausdruck

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

gewählt, worin n_γ und n_α die Brechungsindices für die Wasserstofflinien $H\gamma$ und $H\alpha$, M das Molekulargewicht und d das bei derselben Temperatur wie der Brechungsindex bestimmte spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, bedeutet.

Brühl hat nachgewiesen, dass der Quotient

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

innerhalb weiter Temperaturgrenzen einen recht konstanten Wert besitzt, der nur von der Natur des betreffenden Stoffes abhängt.

Auch wir wollen daher für die Molekulardispersion diesen Ausdruck verwenden.

---

[1]) Tesse, Dissertation pag. 100.

Wir haben schon in der allgemeinen Einleitung zu unserer Arbeit gesagt, dass es eine Beobachtung von Kahlbaum und Tesse war, nach welcher die Stärke der Krümmung der Siedekurven aromatische und aliphatische Stoffe deutlich von einander schied, die uns dazu veranlasste, nach einer anderen physikalischen Konstanten zu suchen, welche den Unterschied in dem Aufbau der Molekel bei diesen beiden Gruppen gleichfalls zum Ausdruck brächte. Wir wollen hier die von Tesse[1]) zuerst gegebene Tabelle, ergänzt durch die seither neu bestimmten Stoffe, noch einmal bringen und das ganz in derselben Weise und wieder bezogen auf das Diäthylanilin, weil gerade der Unterschied bei Zugrundelegung dieses Stoffes als Vergleichsobjekt am glücklichsten zur Geltung gelangt.

In der Tabelle 37 trennen wir die Stoffe in aliphatische und aromatische und ordnen sie sonst nach der Höhe des Siedepunktes. Die erste Kolonne bringt den Namen des Stoffes, die zweite den Siedepunkt bei 760 mm, die dritte, vierte und fünfte die Differenzen der Siedetemperaturabnahmen des genannten Stoffes und des Diäthylanilin für die Druckintervalle von 760 bis 350 mm, 760 bis 50 mm, 760 bis 10 mm und es bezeichnet ein — vor der Zahl, dass die Siedetemperaturabnahme geringer, ein +, dass sie grösser ist als die des Diäthylanilin.

---

[1]) Tesse, Dissertation, pag. 87.

Tabelle 37.

Annäherung der Siedekurven an die Kurve des Diaethylanilin.

Name	Siedepunkt bei 760 mm	Annäherung bis 350 mm	Annäherung bis 50 mm	Annäherung bis 10 mm
	° C.	° C.	° C.	° C.
Wasser	100,0	— 8,2	—25,1	—35,0
Aethylalkohol	78,0	—10,4	—20,1	—43,6
Ameisensäure	101,0	— 4,6	—16,4	—22,8
Normalbutylalkohol	117,6	— 8,3	—26,2	—37,0
Essigsäure	118,7	— 4,9	—16,2	—23,0
Propionsäure	140,0	— 5,8	—17,9	—25,2
Propylenbromid	141,0	— 2,2	— 7,7	—12,6
Iso-Buttersäure	153,6	— 5,3	—17,2	—25,0
Buttersäure	163,6	— 5,4	—16,8	—23,5
Trimethylenbromid	164,4	— 1,0	— 4,5	— 6,9
Iso-Valeriansäure	175,1	— 4,7	—14,7	—22,5
Valeriansäure	184,5	— 4,3	—14,5	—20,0
Chloressigsäure	188,9	— 4,0	—14,0	—19,4
Iso-Capronsäure	199,7	— 3,9	—12,9	—18,0
Capronsäure	205,7	— 3,5	—11,2	—16,7
Heptylsäure	221,2	— 3,1	— 9,7	—15,3
Caprylsäure	237,5	— 1,9	— 6,3	—10,3
Pelargonsäure	253,4	— 1,1	— 4,2	— 6,8
Caprinsäure	268,4	— 1,2	— 4,2	— 6,9
Benzol	80,3	— 5,2	—18,7	—25,4
Toluol	110,5	— 3,5	—12,7	—17,6
Brombenzol	155,5	— 0,1	— 4,4	— 8,7
Benzaldehyd	178,3	+ 0,4	— 3,9	— 7,3
Phenol	181,4	— 2,9	—10,2	—15,7
Anilin	183,8	— 1,7	— 5,6	— 8,9
Dimethyl-o-Toluidin	184,8	— 0,7	— 2,5	— 5,0
o-Kresol	190,1	— 2,6	— 7,0	—11,0
Benzonitril	190,6	+ 1,0	— 0,2	— 2,1
Dimethylanilin	193,1	— 0,1	— 2,0	— 3,6
Methylanilin	193,8	— 1,7	— 5,6	— 9,0
Benzoylchlorid	197,1	+ 0,9	+ 0,8	— 0,3

Tabelle 37 (Schluss).

Name	Siede-punkt bei 760 mm	Annäherung bis 350 mm	Annäherung bis 50 mm	Annäherung bis 10 mm
	° C.	° C.	° C.	° C.
Methylbenzoat	197,5	—0,9	—2,0	—4,4
o-Toluidin	199,7	—0,3	—2,3	—4,9
p-Toluidin	200,4	—0,3	—2,3	—5,4
m-Kresol	200,5	—2,9	—7,2	—10,9
p-Kresol	201,1	—2,8	—7,1	—11,1
Acetophenon	201,5	+0,3	—0,1	—1.1
m-Toluidin	203,6	+0,3	—1,7	—4,1
Aethylanilin	204,0	+ 0,5	—2,0	—3,4
Benzylalkohol	205,0	—1,2	—4,3	—11,2
Nitrobenzol	208,3	+ 0,8	+1,2	+ 0,7
o-Chloranilin	208,8	+ 1,3	+1,2	+ 0,4
Dimethyl-p-Toluidin	209,5	+ 0,3	+0,6	—1,1
Diaethylanilin	215,5	0,0	0,0	0,0
o-Nitrotoluol	220,4	+ 0,5	+1,8	+2,0
m-Chloranilin	228,5	+ 1,5	+2,8	+2,9
p-Nitrotoluol	237,7	+ 2,1	+7,0	+8,7
Benzoesäure	249,0	—1,0	—5,1	—7,1
α-Chlornaphtalin	259,3	+ 5,8	+13,1	+17,1
α-Bromnaphtalin	281,1	+ 6,4	+17,1	+23,5

Wir dürfen wiederholen, dass die Tabelle ein ausserordentlich deutliches Bild des Unterschiedes der Siedekonstanten für die aliphatischen und aromatischen Stoffe giebt, und man wird es nur natürlich finden, dass wir versuchten, den bekannten Unterschied im Lichtzerstreuungsvermögen zwischen den beiden Gruppen zu der neu beobachteten Thatsache in Verbindung zu setzen. Zu dem Ende haben wir in den folgenden Tabellen alles uns erreichbare Material, das wir aus den Arbeiten von Kahlbaum und seinen Schülern, aus dem Tabellenwerke von Landolt und Börnstein und Carnelly's »Melting and boyling point Tables« entnehmen konnten, zusammengestellt und sind in der Lage an 80 verschiedenen Stoffen, die wir in Gruppen chemisch verwandter Individuen geordnet haben, den Vergleich durchführen zu können. Das Resultat dieses Vergleiches wird nach jeder Gruppe einzeln besprochen werden.

Neben Namen und Formel bringen die Tabellen

M = Molekulargewicht.

d_4^{20} = spezifisches Gewicht bei 20 °, bezogen auf Wasser von 4 ° C.

S_{760} = Siedepunkt bei 760 mm Druck.

$S_{760}-S_{50}$ = Siedetemperaturabnahme für die Druckabnahme von 760 bis 50 mm.

$S_{760}-S_{10}$ = Siedetemperaturabnahme für die Druckabnahme von 760 bis 10 mm.

O = Molekulardispersion:

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Bei den Siedetemperaturangaben, die nicht aus dem Kahlbaum'schen Laboratorium stammen, ist die Litteratur angeführt. Für die optischen Zahlen zeigen die Buchstaben die Namen der Autoren an, und zwar bedeutet: A Arndt, Be Berliner, Br Brühl, G Gladstone, H Haagen, L Landolt.

Mögen nun die Tabellen folgen!

Tabelle 38.

Alkohole.

№	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
1	Methylalkohol	CH_4O	32	0,795	66,2	56,8	81,0	0,19	L
2	Aethylalkohol	C_2H_6O	46	0,791	78,0	56,8	80,0	0,30	Korten
3	Propylalkohol	C_3H_8O	60	0,804	97,4	58,9	84,6	0,41	Br
4	N-Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	0,810	117,6	60,7	86,6	0,52	A
5	Iso-Butylalkohol			0,806	108,4	60,9	86,7	0,51	L
6	Iso-Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	0,810	131,0	64,0	90,7	0,64	Br
7	Benzylalkohol	C_7H_8O	108	1,043	205,0	82,6	112,4	1,37	L

Bei den Alkoholen zeigt sich recht deutlich das Wachsen der optischen Konstante mit der Siedetemperaturabnahme, und da, wo die Siedekurven, wie beim Normal- und Iso-Butylalkohol parallel laufen, zeigen die optischen Konstanten gleichen Wert, obwohl die Siedepunkte bei 760 mm nicht gleich sind. Wir wollen noch ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmungen am Normal-Butylalkohol behufs Prüfung des von uns beobachteten Zusammenhanges zwischen den beiden Konstanten angestellt wurden und unsere Vermutung bestätigten. Nicht wieder findet sich der Parallelismus des Methyl- u. Aethylalkohol in den optischen Werten. Wir werden darauf noch bei den Säuren zurückkommen. Ausserordentlich herausfallend sind beide Werte für den einen beobachteten aromatischen Alkohol, den Benzylalkohol; wenn auch sein Siedepunkt bei 760 mm mit 205 ° den des hochsiedenden fetten Alkohols erheblich übersteigt, so übertreffen doch die für den Benzylalkohol gefundenen Werte die entsprechenden aus den fetten Alkoholen abzuleitenden erheblich. Der Iso-Amylalkohol siedet um 64,8 ° höher als der Methylalkohol, die

Siedetemperaturabnahme $S_{760} - S_{10}$ wächst um 9,7 °, die optische Konstante um 0,45; bei dem um 74,9 ° höher als der Iso-Amylalkohol siedenden Benzylalkohol dagegen wächst die Siedetemperaturabnahme für dasselbe Druckintervall um 21,7 ° und die optische Konstante um 0,73.

Tabelle 39.

Säuren.

№	Substanz	Formel	M	$d\,\frac{20}{4}$	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
8	Ameisensäure	CH_2O_2	46	1,219	100,8	70,5	100,8	0,23	L
9	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	1,050	118,6	70,7	101,0	0,32	L
10	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	0,995	140,0	69,0	98,4	0,42	L
11	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	0,959	163,6	70,1	100,1	0,54	Br
12	Iso-Buttersäure			0,949	153,6	69,4	98,6	0,53	Br
13	Iso-Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0,930	175,1	72,2	101,1	0,66	L
14	Iso-Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0,924	199,7	74,4	105,6	0,77	L

Bei den Säuren findet sich nicht ganz die gleiche Regelmässigkeit der Beziehung der optischen zur Siedekonstante, wie wir sie bei den Alkoholen sahen. Zwar findet sich der Parallelismus der Siedekurven der Buttersäure und Iso-Buttersäure in den betreffenden optischen Konstanten auch ausgedrückt, nicht dagegen derjenige der Ameisensäure und Essigsäure, ebensowenig wie dies bei dem entsprechenden Methyl- und Aethylalkohol der Fall ist. Der Grund dafür ist wohl zum Teil darin zu suchen, dass die in diesen Reihen regelmässig wachsenden Molekulargewichte und die bei den Säuren abnehmenden spezifischen Gewichte die Grösse der optischen Konstante zu sehr beeinflussen; besonders gilt das für Ameisensäure und Essigsäure; denn betrachten wir die »reinen« Dispersionen

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}$$

so finden wir wenigstens das abnorme in dem Parallelismus der Siedekurven der Ameisensäure und Essigsäure unter den normalen fetten Säuren in sofern wieder, als auch die Dispersion sich anders verhält als bei den andern Säuren; denn wir haben für:

$$\frac{n_{\gamma}^{2} - 1}{n_{\gamma}^{2} + 2} - \frac{n_{\alpha}^{2} - 1}{n_{\alpha}^{2} + 2}$$

Ameisensäure	0,0060
Essigsäure	0,0056
Propionsäure	0,0057
Buttersäure	0,0059
Iso-Buttersäure	0,0059
Iso-Valeriansäure	0,0060
Iso-Capronsäure	0,0061

Wir wollen noch bemerken, dass die Propionsäure, welche hier fast die geringste »reine« Dispersion zeigt, auch die am flachsten verlaufende Siedekurve besitzt; die der kohlenstoffreicheren, wie der kohlenstoffärmeren Säuren verlaufen sämtlich steiler.

Tabelle 40.

Ester.

№	Substanz	Formel	M	$d\,\frac{20}{4}$	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.			
15	Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	74	0,906	54,4	61,3	—	0,44	L
16	Methylacetat			0,904	57,5	59,7	—	0,44	L
17	Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	88	0,901	77,1	65,2	—	0,53	L
18	Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	102	0,886	100,8	70,6	—	0,64	Br
19	Metaylbutyrat			0,896	102,3	70,6	—	0,64	L
20	Iso-Amylformiat			0,880	123,3	74,3	—	0,77	L
21	Aethylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	116	0,889	119,9	73,5	—	0,75	L
22	Methyl-iso-valerat			0,880	116,7	71,3	—	0,78	L
23	Aethyl-iso-valer.	$C_7H_{14}O_2$	130	0,866	134,3	72,8	—	0,88	L
24	Aethyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	146	1,079	185,3	72,1	101,4	0,83	Br
25	Methylbenzoat	$C_8H_8O_2$	136	1,086	197,5	84,9	119,2	1,73	Br
26	Zimmtsaures Aethyl	$C_{11}H_{12}O_2$	176	1,049	271	—	[135][1])	3,82	Br

Die gemischten Ester, die mit Ausnahme des Aethyloxalats, Methylbenzoats und des Zimmtsäure-Aethylesters in den Siedezahlen von Schumann[2]), in ihren optischen Werten sämtlich von Landolt und von Brühl bestimmt worden sind, geben uns Gelegenheit, besonders Isomere zu vergleichen. Optische Konstante und Siedekonstante zeigen den gleichen Wert bei den Isomeren der Formel $C_3H_6O_2$, $C_5H_{10}O_2$ und wohl auch noch bei den 3 Isomeren $C_6H_{12}O_2$. Heraus fällt von diesen vielleicht das Methylisovalerat; da aber die Iso-Valeriansäure, worauf Kahlbaum schon mehrfach hingewiesen hat, kein einheitlicher chemischer Stoff ist, so hat das geringe Herausfallen ihres Esters aus der strikten Regelmässigkeit keine Bedeutung. Das gleiche gilt auch für das Aethylisovalerat. Deutlich zeigt sich dann wieder das Wachsen

[1]) Alle Nährungswerte sind eingeklammert. Die Zahl 135 ist aus einer Angabe von Anschütz (»Die Destillation unter vermindertem Druck«, Bonn, 1895) berechnet.

[2]) Wiedemann Annal., Bd. 12, 1881, pag. 44 ff.

beider Konstanten bei einem Vergleich des Aethyloxalats mit dem Methylbenzoat.

Trotzdem der Benzoesäureester nur um rund 12° höher als der Oxalsäureester siedet, ist doch die Siedekonstante $S_{760} - S_{10}$ um fast 18° grösser und die Molekulardispersion um 0,9. Sehr auffallend ist noch der zuletzt aufgeführte Zimmetsäureäthylester durch die ausserordentliche Höhe beider Werte.

Tabelle 41.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

№	Substanz	Formel	M	$d\,\frac{20}{4}$	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
27	Benzol	C_6H_6	78	0,880	80,3	68,2	98,2	1,18	Br
28	Toluol	C_7H_8	92	0,866	110,5	74,2	106,0	1,36	Br
29	O-Xylol	C_8H_{10}	106	—	144,0	79,5	—	[1,53]	G
30	m-Xylol			0,864	139,2	78,5	—	1,54	Br
31	p-Xylol			—	138,9	79,6	—	[1,54]	G
32	Aethylbenzol			0,867	136,6	79,2	—	1,50	Br
33	Naphtalin	$C_{10}H_{12}$	128	--	218	[96,1]	[133,1]	[2,56]	Nasini

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in Tabelle 41 zusammengestellt sind, entsprechen recht gut unserer Voraussetzung. Ein deutliches Steigen der optischen und der Siedekonstante und ein Uebereinstimmen beider Werte für die isomeren Xylole und das Aethylbenzol, welche Mangold[1]) auf ihre Siedekurven hin untersucht hat. Geradeso wie sich der Benzolring als Dispersion und Temperaturabnahme erhöhend gegenüber den Fettkörpern zeigte, ebenso wirkt der zweite Benzolring im Naphtalin gegenüber den Benzolkohlenwasserstoffen. Vom Benzol zum o-Xylol beträgt die Siedepunktserhöhung 64°, um

[1]) Wien. akad. Sitzbr., Bd. 2, 1893, pag. 1079 ff.

den gleichen Betrag differiren die Siedepunkte von Naphthalin und o-Xylol; dagegen beträgt für Benzol und o-Xylol die Differenz der Siedetemperaturabnahmen von 760 bis 50 mm 11,3°, dieselbe Differenz zwischen o-Xylol und Naphtalin 16,6°; die entsprechenden Werte der optischen Konstante weichen einerseits um 0,35 andererseits um 1,03 von einander ab.

Die für das Naphtalin mitgeteilten Werte sind nur Näherungswerte.

Tabelle 42.

Aromatische Amine.

№	Substanz	Formel	M	$d\,\frac{20}{4}$	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
34	Anilin	C_6H_7N	93	1,022	183,8	81,3	114,7	1,74	Br
35	Methylanilin	C_7H_9N	107	0,988	193,8	81,3	114,6	2,20	A
36	Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	121	0,958	193,1	84,9	120,0	2,46	Br
37	Aethylanilin			0,963	204,0	84,9	120,2	2,24	A
38	Diaethylanilin	$C_{10}H_{15}N$	149	0,935	215,5	86,9	123,6	2 78	A
39	o-Toluidin	C_7H_9N	107	0,999	199,7	84,6	118,7	1,89	Br
40	m-Toluidin			0,989	203,6	85,2	119,5	1,90	A
41	Dimethyl-o-Toluidin	$C_9H_{13}N$	135	0,929	184,8	84,4	118,6	2,15	A
42	Dimethyl-p-Toluidin			0,937	209,2	87,5	122,5	2,68	A
43	o-Chloranilin	C_6H_6ClN	127,4	1,213	208,8	88,1	124,0	1,93	A
44	m-Chloranilin			1,216	228,5	89,7	126,5	1,95	A

Bei den aromatischen Aminen ist für das Anilin und seine Derivate das Bild nicht ganz klar. Anilin und Methylanilin verhält sich vollständig wie Aethylalkohol und Methylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure; auch die »reine« Dispersion, die für Anilin 0,0190, für Methylanilin 0,0177 beträgt, zeigt dieselbe Anomalie wie bei den beiden Säuren. Ebenfalls gleich verhalten sich die spezifischen Gewichte, die dagegen in der Reihe der Alkohole den Unterschied zeigen, dass sie vom zweiten Gliede an wieder wachsen, während sie bei den Anilinderivaten und den Säuren sinken.

Methylanilin und Dimethylanilin zeigen dagegen trotz des fast gleichen Siedepunktes sehr deutlich, wie zur stärker fallenden Kurve des Dimethylanilins auch die grössere Molekulardispersion gehört; die entsprechenden Zahlen sind 114,6° und 120,0° für $S_{760}-S_{10}$ und 2,20 gegen 2,46 für die optische Konstante.

Die beiden Isomeren, Dimethylanilin und Aethylanilin, haben trotz des um 11° verschiedenen Siedepunktes parallele Siedekurven, dagegen keine gleiche optische Konstante, da die Molekulardispersion wie die reine Dispersion für das Dimethylanilin grösser ist als für Aethylanilin. Dabei müssen wir jedoch bemerken, dass wir für das Dimethylanilin eigene Bestimmungen nicht ausgeführt haben, sondern dieselben von Brühl übernahmen. Brühls Zahlen zeichnen sich durch grosse Exaktheit aus, so dass es uns durchaus fern liegt, die Genauigkeit auch dieser Bestimmung anzweifeln zu wollen; nichts destoweniger sei die Thatsache doch hier erwähnt, da sonst alle Anilinderivate von uns selbst bestimmt wurden.

Bei o- und m-Toluidin findet der Parallelismus der Siedekurven sich in der Gleichheit der optischen Konstanten wieder. Desgleichen sind — und das ist wichtig — die optischen Konstanten des o- und m-Chloranilins sehr wenig von einander verschieden, auch die Siedekurven laufen, trotzdem die Siedepunkte bei 760 mm um 20° differieren, nahezu parallel; auf 750 mm Druckdifferenz findet nur eine Annäherung um 2,5° statt.

Erheblicher ist die Annäherung der beiden Dimethyltoluidine; um 25° differieren die Siedepunkte, um 6° nähern sich die Siedekurven für das Druckintervall von 760 bis 10 mm und um 0,53 ist die Molekulardispersion der p-Verbindung grösser als die der o-Verbindung.

Tabelle 43.

№	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
45	Phenol	C_6H_6O	94	1,070	181,4	76,7	107,9	1,30	L
46	o-Kresol	C_7H_8O	108	1,039	189,9	79,9	112,6	[1,47]	G
47	m-Kresol			1,033	200,5	79,5	112,7	[1,48]	G

Die beiden Kresole zeigen, obwohl ihre Siedepunkte um 11° differieren, gleiche Siedekonstante und entsprechend gleiche Molekulardispersion.

Bei dem um 8° niedriger als das o-Kresol siedenden Phenol ist $S_{760}-S_{10}$ um 4,7° und O um 0,17 kleiner.

Tabelle 44.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

№	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
48	Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	153,5	1,591	76,7	69,1[1])	96,3[1])	0,94	H
49	Bromoform	$CHBr_3$	253	2,891	150,5	84,5	109,6	[1,18]	G
50	Aethylbromid	C_2H_5Br	109	1,457	38,4	60,5[1])	—	0,59	H
51	Aethyljodid	C_2H_5J	155,5	1,931	72,4	69,4[1])	—	1,03	H
52	Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	187,5	2,178	131,5	78,4[1])	112,8[1])	0,94	H
53	Trimethylenbromid	$C_3H_6Br_2$	201,5	1,978	164,4	82,4	[116,7]	1,04	A
54	Propylenbromid			1,934	141,0	79,2	[111,0]	1,06	A
55	Iso-Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	151	1,202	118,6	75,1	101,0	0,93	H
56	Fluorbenzol	C_6H_5Fl	96	—	84,9	69,1[2])	97,8[2])	[1,03]	G
57	Chlorbenzol	C_6H_5Cl	112,4	1,107	132	78,2[2])	110,2[2])	1,37	Br
58	Brombenzol	C_6H_5Br	157	1,491	155,5	82,5	115,2	1,55	Br
59	Jodbenzol	C_6H_5J	203,5	—	188,2	88,4[2])	125,1[2])	[2,2]	G
60	Benzylchlorid	C_7H_7Cl	126,4	—	179,0	84,5	112,9	[1,59]	G
61	p-Chlortoluol			1,076	161,5	63,8	112,6	[1,61]	G
62	o-Bromtoluol	C_7H_7Br	171	—	183,0	87,3	127,6	[1,84]	G
63	α-Chlornaphtalin	$C_{10}H_7Cl$	162,4	1,194	259,3	100,0	140,7	3,14	A
64	α-Bromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$	207	1,492	281,1	104,0	147,1	3,72	Walter

[1]) Regnault. [2]) Young.

Eine in die Augen springende Regelmässigkeit für die Halogenderivate der fetten Kohlenwasserstoffe lässt sich aus den zu Gebote stehenden Zahlen nicht wohl ableiten; es ist wahrscheinlich der verschiedene Einfluss von Chlor, Brom und Jod, der hier das Bild verwirrt. Immerhin müssen wir darauf aufmerksam machen, dass die beiden von uns absichtlich untersuchten Isomeren $C_3H_6Br_2$, das Trimethylenbromid und das Propylenbromid, bei ihrem wesentlich verschiedenen Siedepunkt bei 760 mm (um 23,4°), auch keineswegs parallel verlaufende Siedekurven zeigen, welche sich vielmehr bis auf 10 mm Druck um fast 6° nähern; dagegen hat, entgegen unserer Voraussetzung, das höher siedende und steiler abfallende Trimethylenbromid die geringere optische Konstante 1,03, das tiefer siedende Propylenbromid die grössere 1,06 trotz der flacheren Kurve.

Ein sehr viel regelmässigeres und, wie man sie auch ordnen möge, vollständig unserer Annahme entsprechendes Bild zeigen die aromatischen Verbindungen dieser Gruppe. In so gut wie allen Fällen — die einzige Ausnahme bildet das o-Bromtoluol — verhalten sich die optischen Konstanten wie die Siedekonstanten. Dabei ist wieder der Siedepunkt bei Atmosphärendruck kein integrirender Faktor, denn die beiden Isomeren, Benzylchlorid und p-Chlortoluol zeigen bei gleicher Siedetemperaturabnahme auch die gleiche Molekulardispersion, obwohl die Siedepunkte bei 760 mm um 18° differiren.

Wie bei den Kohlenwasserstoffen das Zweiringsystem des Naphtalins so besonders hohe Werte gegenüber den Benzolderivaten zeigte, so auch hier das α-Chlor- und α-Bromnaphtalin; und wie dort nicht etwa die Höhe des Siedepunktes allein massgebend war, so auch hier wieder; das um 100° höher als das Fluorbenzol siedende o-Bromtoluol zeigt gegen dessen Kurve eine Annäherung von 30°, das ebenfalls um 100° höher als

das Benzylchlorid siedende α-Bromnaphtalin zeigt eine um 34° stärker als bei diesem gekrümmte Siedekurve; entsprechend betragen die Differenzen der optischen Konstanten im ersten Falle 0,8, im zweiten 2,1.

Tabelle 45.

№	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
65	Pyridin	C_5H_5N	79	0,979	115	77,3	104,1	[1,08]	Be
66	Piperidin	$C_5H_{11}N$	85	0,862	106,0	75,6	96,8	0,73	Be
67	Chinolin	C_9H_7N	129	1,095	237,5	94,7[1])	134,4	2,15	Be

Pyridin, Piperidin und Chinolin geben uns wiederum ein interessantes Bild in der Bestätigung unserer Beobachtung; einmal der viel grössere Absturz der Kurve beim Chinolin mit doppelter Ringbildung und dem entsprechend die grosse Molekulardispersion gegenüber dem Pyridin und Piperidin, und bei diesen der schwächende Einfluss der Wasserstoffanlagerung sowohl auf die optische als auch die Siedekonstante.

Tabelle 46.

№	Substanz	Formel	M	d_4^{20}	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
68	Allylsenföl	C_4H_5NS	99	1,013	148,2	76,0	106,7	1,39	Be
69	Phenylsenföl	C_7H_5NS	135	1,133	218,5	91,9	127,3	3,08	Be
70	Normal-Heptylaldehyd (Oenanthol)	$C_7H_{14}O$	114	0,850	155,0	85,3	109,6	0,83	Br
71	Benzaldehyd	C_7H_6O	106	1,046	178,3	[84,0][2])	116,3	1,86	L

Phenyl- und Allylsenföl bestätigen in deutlicher Weise den Unterschied zwischen aromatischen und ali-

[1]) Young.

[2]) Diese nur approximative Bestimmung ist offenbar nicht genügend sicher. Der Punkt 50 mm wurde interpolirt aus den 4 Beobachtungen bei 10,7, 22,5, 38,0 und 120,6 mm.

phatischen Stoffen, der sich nicht nur in der Dispersion, sondern auch in dem Abfall der Siedekurve zeigt. Das gleiche gilt von Normal-Heptylaldehyd und Benzaldehyd.

Die in Tabelle 47 folgenden Zahlen führen wir nur noch als im allgemeinen bestätigende Illustration zu unseren Beobachtungen auf; in sich bieten die Stoffe zu wenig Vergleichsmomente, um eine eingehendere Besprechung zu rechtfertigen. Wir führen sie deshalb mehr der Vollständigkeit wegen an, weil wir uns vorgenommen haben, ohne jede Einschränkung sämtliche uns überhaupt zu Gebote stehende Stoffe auf die von uns berührte Beziehung zwischen Siedekonstante und optischer Konstante zu prüfen. Ein Interesse bieten etwa noch Wasser und Schwefelkohlenstoff, Wasser mit der sehr flach verlaufenden Kurve und der äusserst geringen Molekulardispersion, während der Schwefelkohlenstoff trotz der flachen Kurve das Licht bekanntlich sehr stark zerstreut; immerhin kann angeführt werden, dass für den niederen Siedepunkt von 46° der Verlauf der Kurve doch kein zu flacher ist, da sie ja die des um 54° höher siedenden Wassers an Krümmung noch erheblich übertrifft.

Tabelle 47.

№	Substanz	Formel	M	$d\,\frac{20}{4}$	S_{760}	$S_{760}-S_{50}$	$S_{760}-S_{10}$	O	
					° C.	° C.	° C.		
72	Aethylaether	$C_4H_{10}O$	74	0,716	34,9	[57,5]¹)	—	0,55	L
73	Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	102	1,082	136,4	70,0	96,5	0,55	L
74	Mesityloxyd (Keton)	$C_6H_{10}O$	98	0,858	130,2	75,0	100,5	1,28	Br
75	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	130	1,026	181,0	85,9	115,1	0,85	Br
76	Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	123	1,204	208,3	88,1	122,9	2,09	A
77	Benzonitril	C_7H_5N	103	1,008	190,6	86,7	121,5	1,60	Be
78	Benzoylchlorid	C_7H_5OCl	140,4	1,212	197,1	87,7	123,3	2,01	Br
79	Wasser	H_2O	18	0,998	100,0	61,8	88,6	0,09	L
80	Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1,263	46,6	65,8	—	1,54	Nasini

¹) Ramsay und Young.

Im Vorhergehenden haben wir einzeln die Beziehungen, welche wir zwischen der Siedetemperaturabnahme und der Molekulardispersion glauben aufgedeckt zu haben, besprochen. Das Bestehen einer solchen Beziehung wird sich nicht wohl leugnen lassen; die Fälle, wo der wachsenden Siedetemperaturabnahme eine grössere Molekulardispersion entspricht, sind zu häufig, als dass sie als rein zufälliges Zusammentreffen gedeutet werden könnten; besonders spricht dagegen das Verhalten isomerer Stoffe, sei es mit parallelen, sei es mit verschieden gekrümmten Siedekurven. Auch die Unabhängigkeit von einer etwa anzunehmenden Beziehung zwischen normalem Siedepunkt oder Molekulargewicht oder spezifischem Gewicht und der optischen Konstante scheint uns genügend nachgewiesen.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, den Zusammenhang in der Bewegung beider physikalischer Grössen zu einer direkten Gesetzmässigkeit auszubilden; daran mag einmal Schuld tragen, dass beiden verglichenen Zahlenwerten zweifellos noch Unsicherheiten anhaften, dann aber auch ein in der Natur der Sache begründeter Mangel. Was wir wirklich hätten vergleichen sollen, wäre einmal die Siedetemperaturabnahme für die ganze Länge der Siedekurve von der kritischen Temperatur bis zur Verdampfungsgrenze und andererseits die ganze Länge des Spektrums. Statt dessen haben wir uns begnügen müssen, willkürlich gewählte Teile dieser beiden Grössen, die Temperaturabnahme für das Druckintervall von 760 bis 10 mm, die Ausdehnung des Spektrums zwischen den beiden Wasserstofflinien H_α und H_γ, zu einander in Beziehung zu setzen. Es kann gar nicht daran gezweifelt werden, dass sich da etwaige Gesetzmässigkeiten nur mehr oder weniger verschleiert zeigen können.

Deshalb massen wir uns auch nicht an, heute schon eine Erklärung für die Erscheinung beibringen zu

wollen; es mag zunächst genügen, auf diese Beziehung hingewiesen und sie durch eine grosse Reihe bestätigender Beispiele erhärtet zu haben. Wir haben diesen Zusammenhang hier zum ersten Male berührt, weitere Arbeiten mögen weiteres und klärendes Material beibringen.

In der Schlussbetrachtung haben wir eines der wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit eingehend besprochen; was sonst zu sagen war, besonders über den Parallelismus isomerer Stoffe, ist bei Gelegenheit der einzelnen Teile unserer Arbeit bereits erwähnt worden. Es hier noch einmal zu wiederholen, erscheint uns unnötig. Ebenso sind am Schlusse der einzelnen Abteilungen die Zahlenresultate, in Tabellen geordnet, zusammengestellt worden, so dass wir auch hier von einer Wiederholung absehen können.